

— PHYSIQUE —

THESE

PRESENTÉE A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR JEAN-MARIE NEU

ETUDE, DANS UNE FAMILLE D'ALCOOLS TERTIAIRES,
DE CERTAINES PROPRIETES PHYSIQUES CARACTERISTIQUES
DES CRISTAUX PLASTIQUES

SOUTENUE LE 1970, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. BARRIOL Président

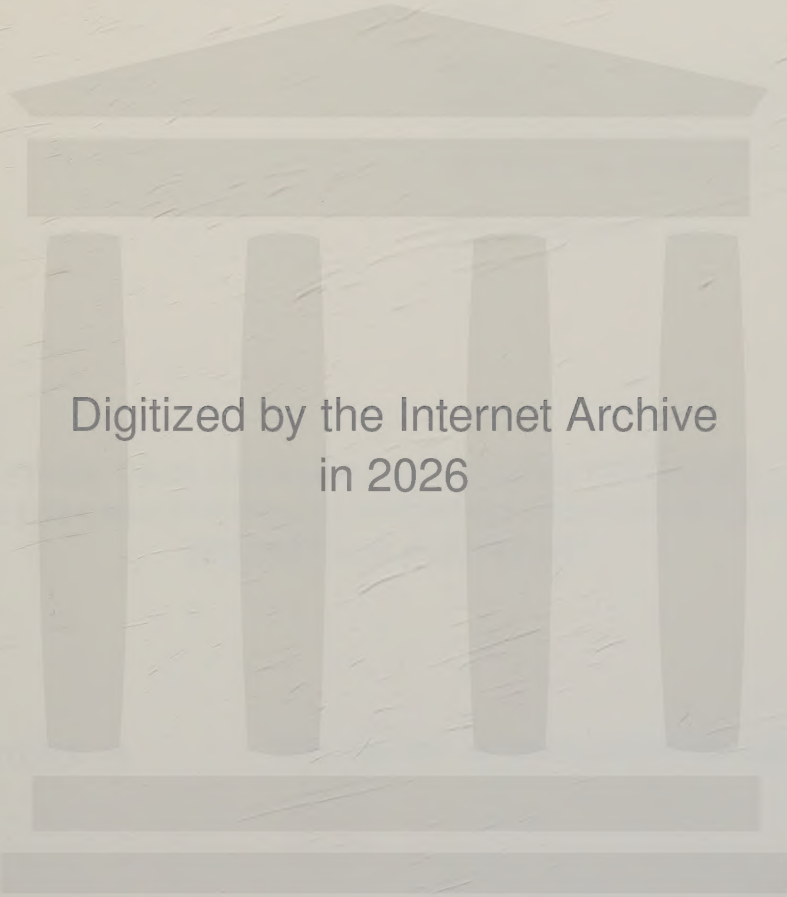
X. DUVAL

J. BASTICK

J.L. RIVAIL

Examineurs

Inscrite aux Archives Originales du C.N.R.S. sous le numéro AO 4100



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547413_0012

— PHYSIQUE —

THESE

PRESENTÉE A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR JEAN-MARIE NEU

ETUDE, DANS UNE FAMILLE D'ALCOOLS TERTIAIRES,
DE CERTAINES PROPRIETES PHYSIQUES CARACTERISTIQUES
DES CRISTAUX PLASTIQUES

SOUTENUE LE

1970, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.

J. BARRIOL

Président

X. DUVAL

J. BASTICK

Examineurs

J.L. RIVAIL



ANNEE SCOLAIRE 1969/70

DOYEN : M. AUBRYASSESEUR : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULTProfesseurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY - LAPORTE - EICHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - LONGCHAMON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHLMaîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - M^{le} MATHIEUPROFESSEURS

MM. ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie Animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	* BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	NEEL	Chimie Org. Ind.
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie Générale	* CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	* GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	* CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	* WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul Différentiel et Intégral
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie Organique
LE GOFF	Génie Chimique	FELDEN	Physique
SUHNER	Physique Expérimentale	* GOSSE	Mécanique Physique
CHAPON	Chimie Biologique	* DAVOINE	Physique (ENSMIM)
HEROLD	Chimie Minérale Ind.	HORN	Physique (1 ^o Cycle)
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	* ROCCI	Géologie
MALAPRADE	Chimie	DELPUECH	Chimie Physique
* MANGENOT	Botanique		
	N....	Chimie Biologique	
	N....	Mécanique Appliquée	
	N....	Analyse Supérieure	
	N....	Méthodes Mathématiques de la Physique	
	N....	Mécanique Rationnelle	

(*) Professeur titulaire à titre personnel

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	Chimie P.C. EPINAL	BALESDENT	Thermodynamique Chimique Appliquée (ENSIC)
MM GUDFIN	Physique	BLAZY	Minéral. Appl. (ENSG)
VUILLAUME	Psychophysiologie	JANOT	Physique P.C. EPINAL
FRENTZ	Biologie Animale	CACHAN	Entomol. Appl. (ENSA)
MARI	Chimie (ISIN)	JACQUIN	Pédol. et Chim. Agric.
AUROUZE	Géologie	MAINARD	Physique M.P.
DEVIOT	Physique du Solide	MARTIN	Chimie P.C.
FLECHON	Physique P.C.	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
Mlle HUET	Mathématiques C.B.G.	PROTAS	Minéralogie
VIGNES	Métallurgie		
JURAIN	Géologie C.B.G.		

MAITRES DE CONFERENCES

MM JOZEFOWICZ	Physico-Chimie	GERL	Physique (ENSEM)
RIVAIL	Chim. Appl. (CUCES)	ROQUES	Chimie Minérale
VILLERMAUX	Génie Chimique	FERRIER	Mathématiques
METCHE	Biochimie appliquée (Brasserie)	GILORMINI	Mécanique (ISIN)
PAIR	Math. Appliquées	DEXHEIMER	Botanique
BAUMANN	Physique 1 ^o Cycle	CASTRO	Chimie Organique
DURAND	Physique	N...	Méca. des fluides (ISIN)
GRANGE	Physique (ISIN)	N...	Mathématiques
DEPAIX	Probabilités et statistiques	N...	Mathématiques P.C.
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)	N...	Mathématiques C.B.G.
CHAMBON	Expl. Min. (Mines)	N...	Physiologie Animale
HUSSON	Physique (ENSEM)	N...	Mathématiques M.P.
WEISSLINGER	Physique	N...	Chimie (ENSIC)
			Mathématiques

CHARGES D'ENSEIGNEMENTS

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - HILY - MAURIN -
NOVERRAZ - OVAERT - RUYER - WEBER

A mon épouse

A mes parents et beaux-parents

A Monsieur le Professeur BARRIOL

Hommage respectueux

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Théorique de la Faculté des Sciences de Nancy, dans le Cadre de l'Equipe de Recherche associée au CNRS N° 22 , sous la direction de Monsieur le Professeur BARRIOL.

L'intérêt qu'il a porté à ces recherches, la confiance qu'il m'a toujours manifestée, son exemple de tous les jours m'ont permis de mener à bien ce travail. Aussi m'est-il agréable de lui exprimer ici mon attachement et ma profonde gratitude.

Que Monsieur le Professeur DUVAL trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ces travaux à l'occasion des discussions que nous avons eues et en participant au Jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques pour la sollicitude dont il a bien voulu faire preuve à mon égard. Je le prie, ainsi que tous ceux qui ont été mes maîtres et professeurs de trouver ici l'expression de ma sincère gratitude.

Mon ami Jean-Louis RIVAIL a été tout au long de ce travail un conseiller précieux. Sa présence a permis de surmonter bien des difficultés, de mener à bien nombre de projets et de retrouver le fil d'Ariane à travers des résultats parfois difficiles à interpréter. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

De nombreux professeurs et chercheurs m'ont apporté leur aide et leur expérience. Que Monsieur BROT Directeur de Recherche, Monsieur le Professeur LEMANCEAU, Monsieur le Professeur LEBRUN, Monsieur le Professeur HEROLD et les chercheurs de leurs laboratoires avec qui se sont déroulées expériences et discussions trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Ma reconnaissance va également au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il m'a accordée.

Je ne saurais oublier aucun de mes camarades

du Laboratoire. Tous ont toujours apporté autant qu'il leur était possible, leur collaboration désintéressée à la réalisation des expériences et à la discussion des résultats. Je tiens à les remercier ici de l'ambiance amicale et de l'esprit d'entraide qui règnent entre chercheurs.

L'habileté et le dévouement des techniciens des ateliers de mécanique et d'électronique - Messieurs LECLERC, DEFFAUX et SARTEAUX ainsi que de Monsieur ROUQUIE - ont permis la réalisation mécanique délicate des cellules et la maintenance des appareillages électroniques.

Madame MAJERCSIK et Madame SOMMAVILLA ont assuré la dactylographie et la présentation de ce travail dont Monsieur MERCIER et son équipe de l'atelier de Documentation Universitaire ont réalisé l'impression.

Il m'est agréable de rendre hommage ici à tous ceux qui ont assumé aussi remarquablement toutes les tâches matérielles.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> : Rappels sur les phases plastiques et les propriétés connues des alcools étudiés.	3
<u>CHAPITRE II</u> : Mise en évidence des changements de phase dans les solides.	7
I - Comportement des alcools en analyse thermique différentielle.	7
II - Etude dilatométrique.	10
III - Caractères cristallographiques.	13
IV - Conclusions.	15
<u>CHAPITRE III</u> : Etude diélectrique.	17
1° Partie : Méthodes de mesure	19
I - Méthodes utilisées de 30Hz à 200KHz.	19
II - Domaine de 0,5 à 10MHz.	22
III - Domaine de 0,5 à 250MHz.	23
IV - Domaine de 300 à 4000MHz.	25
2° Partie : Résultats concernant la permittivité statique et complexe	34
I - Etude de la permittivité statique.	34
II - Dispersion diélectrique.	37
III - Conclusions de l'étude diélectrique.	43
<u>CHAPITRE IV</u> : Etudes par résonance magnétique nucléaire.	45
1° Partie : Etude des seconds moments en RMN large bande.	46
I - Aspect théorique.	46
II - Etude de l'alcool butylique tertiaire.	49
III - Etude de l'alcool amylique tertiaire.	52
2° Partie : Etude en RMN de haute résolution de TAmOH et TBuOH solides.	57
I - Méthode expérimentale.	57
II - Etude de l'alcool amylique tertiaire TAmOH.	60
III - Etude de l'alcool butylique tertiaire TBuOH.	67
IV - Discussion.	68

<u>CHAPITRE V</u>	: Prévission théorique du caractère de cristal plastique.	71
I -	Le critère de TIMMERMANS.	72
II -	Considérations de forme.	73
III -	Considérations énergétiques.	74
IV -	Critères de HILL	76
V -	Critères de KRISHNAJI et KANSINGH.	77
VI -	Théorie de la fusion de POPLE et KARASZ.	78
VII -	Conclusions.	79
<u>CHAPITRE VI</u>	: Discussion générale des résultats.	81
I -	Alcool butylique tertiaire.	81
II -	Alcool amylique tertiaire.	82
III -	3 - Méthyl - 3 - Pentanol.	83
IV -	3 - Ethyl - 3 - Pentanol.	83
V -	Conclusions générales.	83
<u>ANNEXE</u> :	Purification des alcools utilisés.	87
<u>BIBLIOGRAPHIE</u> .		91
<u>TABLEAUX</u> .		96
<u>FIGURES</u> .		121

INTRODUCTION

L'hypothèse selon laquelle certains cristaux peuvent être le siège de mouvements de rotation des molécules, formulée en 1924 par SIMON (1) pour interpréter la transition observée dans le chlorure d'ammonium, est maintenant couramment admise à la suite des travaux de PAULING (2) sur l'hydrogène solide et surtout de TIMMERMANS (3) et ses collaborateurs en Belgique ainsi que de SMYTH (4) et son équipe aux Etats Unis.

Peu à peu certaines notions sont apparues comme celles de composés globulaires, de molécules quasi sphériques et de phases plastiques sans qu'elles soient toujours très clairement énoncées. Néanmoins elles permettent de mieux classer les phénomènes et aussi de prévoir dans une certaine mesure l'éventualité d'un mouvement de rotation dans un cristal moléculaire.

Un tel solide peut intéresser le physico chimiste car il se trouve en quelque sorte à mi-chemin entre l'idée qu'il se fait d'un solide et d'un liquide. Il s'agit d'une phase condensée ordonnée mais dans laquelle des mouvements moléculaires, ordinairement réservés au liquide, peuvent se produire et donc se manifester par certains phénomènes tels que la relaxation diélectrique ou l'existence d'un spectre RMN à haute résolution. Il était donc tentant d'essayer d'aborder par l'intermédiaire du solide l'étude de certains phénomènes trop compliqués en phase liquide.

Parmi les liquides à structure très complexe, les alcools viennent aux tous premiers rangs et dans cette série, les premiers alcools tertiaires permettaient d'espérer, ne serait-ce que par la géométrie de leurs molécules, un comportement "globulaire".

Le travail que nous présentons a porté sur

les quatre premiers alcools de la série :

- le 2-Méthyl-2-Propanol ou alcool butylique tertiaire (TBuOH)
- le 2-Méthyl-2-Butanol ou alcool amylique tertiaire (TAmOH)
- le 3-Méthyl-3-Pentanol ou Diéthylméthylcarbinol (DEMC)
- le 3-Ethyl-3-Pentanol ou Triéthylcarbinol (TEC)

On ne sait pas à quoi correspond le caractère "globulaire" associé à de faibles permittivités statiques pour les deux premiers alcools de la série. Nous nous sommes donc proposé d'étudier dans la série des alcools énumérés ci-dessus un certain nombre de propriétés physiques en rapport avec le caractère "cristal plastique".

Les résultats antérieurs sur les mouvements moléculaires dans les solides et sur les propriétés physiques des alcools de la série sont rappelés au chapitre I.

Nous essayerons de préciser au chapitre II les changements de phase qui interviennent dans ces alcools.

Une étude diélectrique se devait d'être entreprise sur chacun des composés de la famille afin de préciser les relations entre "globularité" et les comportements diélectriques de TBuOH et TAmOH et de vérifier les résultats connus sur DEMC et TEC. Ces travaux sont rapportés au chapitre III.

Il est fait état au chapitre IV des résultats obtenus en RMN sur les TBuOH et TAmOH concernant les mouvements moléculaires dans les solides et les phénomènes de diffusion observés.

Une étude des différents critères de globularité dans les corps associés fera l'objet du chapitre V.

Nous verrons enfin l'apport de ces études sur les points particuliers concernant les propriétés physiques de chaque alcool ainsi que les conclusions plus générales qui peuvent en être tirées.

En annexe sont indiqués les modes de purification employés pour chaque alcool et quelques-unes de leurs propriétés physiques.

Chapitre I

RAPPEL SUR LES PHASES PLASTIQUES ET LES PROPRIETES CONNUES DES ALCOOLS ETUDIES

I.- MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS LES SOLIDES.

Dans un cristal à très basse température, les molécules ne sont soumises qu'à des vibrations et des librations, leur position moyenne reste fixe. On dit que le réseau est rigide.

Avec ou sans transition thermodynamique (5) apparaissent des mouvements de réorientation, soit de groupes, soit de la molécule entière, autour d'un ou plusieurs axes.

Un mouvement plus ou moins gêné de réorientation générale, quasi-isotrope, peut apparaître ensuite.

Un mouvement de diffusion dans le cristal peut enfin se superposer à la réorientation d'ensemble.

Il conviendrait de n'appeler cristaux plastiques que les phases cristallines dans lesquelles un phénomène de diffusion est observé (6).

La température de "fusion rotationnelle" correspond par contre à celle de la transition thermodynamique qui, sauf exception (hexaméthylène tétramine), libère le mouvement de rotation générale. On a bien souvent admis qu'il y avait cristal plastique au-dessus de la température de "fusion rotationnelle" sans avoir recherché l'existence de diffusion dans le cristal.

II.- CARACTERES PHYSIQUES COMMUNS AUX CRISTAUX PLASTIQUES.

On a observé (7) que les cristaux plastiques avaient souvent en commun : une grande vitesse de cristal-

lisation, un point de fusion plus élevé que les solides obtenus à partir de molécules homologues, une tension de vapeur élevée dès la fusion, un aspect de cire, une odeur rappelant le camphre et qu'ils formaient facilement des solutions solides avec des corps de caractères chimiques très différents.

D'autres propriétés semblent mieux reliées à l'analyse que nous avons faite des mouvements moléculaires :

- un changement de phase est nécessaire, sauf exception, pour atteindre la phase plastique, l'entropie acquise par le solide lors du changement de phase est élevée, de l'ordre de grandeur ou supérieure à l'entropie de fusion.

- l'entropie de fusion elle-même est faible, inférieure à 5 ue selon le critère de TIMMERMANS. ($1 \text{ ue} = 1 \text{ cal/mole/}^\circ$)

- s'il s'agit d'un corps polaire, le comportement diélectrique met souvent en évidence une permittivité élevée dans le solide, très peu différente de celle du liquide et par conséquent l'existence d'une dispersion diélectrique dans le solide.

- l'étude du spectre RMN permet de décrire les divers mouvements dans le solide par l'intermédiaire du "second moment" aussi bien dans le cas d'une rotation autour d'un axe que d'une réorientation quasi-isotrope ou d'un phénomène de diffusion.

- la viscosité peut être atteinte à partir des forces nécessaires pour provoquer l'extrusion d'un cristal à travers un orifice. La force nécessaire à cette opération est, dans la phase plastique, inférieure à la moitié ou au tiers de celle qui est nécessaire à la même extrusion lorsque le cristal appartient à la phase stable immédiatement au dessous du point de transition (8).

- enfin la symétrie du cristal plastique est cubique ou hexagonale, bien plus élevée en général que celle de la molécule qui le constitue.

III.- PARTICULARITES DES ALCOOLS CHOISIS.

Le travail que nous présentons porte sur les quatre premiers alcools tertiaires. Seules les propriétés en liaison immédiate avec la structure de la phase cristalline sont rappelées ici.

2 - Méthyl - 2 - Propanol ou alcool butylique tertiaire ou encore triméthyl carbinol, noté par la suite TBuOH. C'est un composé "globulaire" par sa forme. Son point de fusion est élevé ($25,81^{\circ}\text{C}$) par rapport au butanol secondaire (-108°C). Son entropie de fusion est faible : 5,3 ue, voisine de la limite du critère énoncé précédemment. Sa structure a été longtemps discutée. Il semble admis qu'une phase métastable (grandes aiguilles) se forme à la cristallisation, elle se transforme lentement en la phase stable, optiquement biaxe et supposée être orthorhombique-pseudo-hexagonale (9, 10, 11). Une transition de cette phase I en une phase basse température II a été signalée par TAMMAN (12) et WAHL (10) mais la température de cette transition n'a pu être précisée que par OETTING (13) reprenant les études calorimétriques de PARKS (14). Le changement de phase appartient au type 2 I dans la classification de Mc CULLOUGH (15).

PHILIPPE et PIETTE (16) déclarent ne pas avoir pu déterminer par voie diélectrique la température de transition vers la phase plastique qu'ils prévoient. CAVALLARO (17) n'observe pas de dispersion diélectrique, aux longueurs d'ondes de 5 et 26m, dans le solide qu'il obtient à 0°C . D'autres études diélectriques de SMYTH et Mc NEIGHT (18) et de MEAKINS (19) indiquent surtout des pertes aux fréquences inférieures à 10 KHz et peut-être les premiers ont-ils observé aussi la transition d'OETTING (13).

NAVEAU (20) enfin montre par observation au microscope polarisant que cet alcool est biaxe donc, ni cubique, ni hexagonal, mais ne détecte pas de transition.

Beaucoup de composés du type chlorure, bromure de tertio-butyle, de même que le thiol correspondant à notre alcool, présentent de véritables phases plastiques avec une permittivité statique ϵ_0 élevée.

2 - Méthyl - 2 - Butanol ou alcool amylique tertiaire ou encore diméthyl - éthyl - carbinol, noté TAmOH.

Le caractère "cristal plastique" semble ressortir des différentes études menées sur ce composé ainsi que l'indiquent les propriétés suivantes :

- existence d'un changement de phase du type 1 à 146°K (21,1)
- faible entropie de fusion : 4,2 ue (21)
- cristal isotrope de -130°C à la fusion (20)

La faible valeur de la permittivité statique (16) et l'absence de dispersion (17) ne sont pas sans étonner pour un corps polaire dans sa phase plastique.

Les mesures thermodynamiques laissent, à notre connaissance, un domaine inexploré d'environ 20°C avant la température de fusion.

Alors que le thiol correspondant présente une véritable phase plastique et que le chlorure de ter-amyle n'est pas "globulaire", on est amené à se demander quels mouvements peuvent réellement avoir lieu dans ce composé et en particulier si un domaine de dispersion très restreint n'existe pas dans le solide.

3 - Méthyl - 3 - Pentanol ou diéthyl - méthyl - carbinol DEMC

Par l'encombrement de ses chaînes latérales ce composé n'est pas "globulaire" pourtant le comportement diélectrique (16) n'est pas sans intérêt : la permittivité du solide reste significativement supérieure au carré de l'indice optique. Un domaine de dispersion diélectrique de faible amplitude n'est pas à écarter.

3 - Ethyl - 3 - Pentanol ou triéthyl - carbinol TEC

Le comportement diélectrique de ce corps est, lui aussi, mal connu : augmentation de la permittivité statique ϵ_0 lors de la cristallisation comme dans les composés non polaires (16) mais alors la valeur de ϵ_0 reste supérieure au carré de l'indice ou, selon MORIAMEZ et coll.(22), comportement comparable au DEMC avec ϵ_0 proche de la valeur ϵ_∞ des alcools.

Chapitre II

MISE EN EVIDENCE DES CHANGEMENTS DE PHASE DANS LES SOLIDES

Dans la plupart des cas la phase plastique d'un composé globulaire est libérée par une transition thermodynamique à laquelle correspond une entropie importante, souvent comparable à l'entropie de fusion. A défaut d'une étude en calorimétrie adiabatique, de très intéressants résultats peuvent être obtenus en Analyse Thermique Différentielle (ATD). Cette technique a été appliquée à deux des alcools pour la recherche des changements de phase proches du point de fusion, et aux deux autres pour obtenir leur entropie de fusion.

Une étude parallèle effectuée en dilatométrie a permis de préciser les changements de volume lors de la fusion et dans un cas d'étudier la transformation entre deux phases solides.

On a aussi cherché à préciser la structure cristalline de l'alcool terbutylique et surtout de l'alcool teramylique.

L'exposé de ces trois études fera l'objet de ce chapitre.

I.- COMPORTEMENT DES ALCOOLS EN ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

A. Description de l'appareillage et performances

Cette technique d'étude est basée sur la mesure de la différence de température entre deux échantillons soumis à la même loi de chauffe ou de refroidissement. L'un d'eux appelé "référence" ne subit aucune transformation dans le domaine de température étudié. Très bon outil de "mise en évidence" l'ATD ne permet pas des mesures très précises des

énergies mises en jeu. Ces mesures nécessitent un étalonnage préalable.

Pour les études projetées l'appareil doit répondre à deux exigences particulières :

- les porte-échantillon doivent pouvoir être reliés à une station de vide (remplissage sous vide, introduction de gaz inerte).

- Ils doivent être mobiles pour permettre divers traitements thermiques de l'échantillon avant étude (stockage à température fixe).

Deux montages expérimentaux ont été réalisés (23), dérivés du schéma extrêmement simple de MARKOWITZ et BORYTA (24). Les porte échantillon sont en verre "pyrex" et la seconde réalisation comporte un volume utile plus petit (200mm³) et un détecteur de température (Thermocoax PHILIPS) au contact direct de l'échantillon. Le porte-échantillon de référence contient soit du mercure, soit uniquement de l'air. Le tableau II-1 rassemble les caractéristiques des deux appareils.

Les performances ont été contrôlées par l'étude du comportement de diverses substances dans le domaine de température de l'étude projetée (-80°C ; +30°C). Les pics de fusion et des transformations des produits suivants ont été enregistrés :

Mercure distillé ; cyclohexane "Prolabo" sur Silicagel ; cyclohexanone "Prolabo" pour usages scientifiques ; benzène "Merck" cristallisable ; chlorure de tertio-butyle "Fluka puriss" ; bromure de tertio-butyle "Fluka puriss" ; tétrachlorure de carbone "Prolabo" conservé sur tamis moléculaire.

L'étalonnage en température se fait jusqu'à -40°C à l'aide d'un bain thermostaté (précision $\pm 0,5^\circ\text{C}$). En dessous de -40°C, on utilise les tables des forces électromotrices des thermocouples, Nickel-chrome, Nickel allié ; la précision est alors de $\pm 1^\circ\text{C}$.

Les températures de fusion déterminées à partir du sommet du pic sont en général plus élevées que celles de la littérature (0,5° à 1°C) celles des points de transformation présentent un écart de même sens mais un peu plus important (toutefois inférieur à 2°C) dû au caractère dynamique de la méthode.

On peut tracer une courbe d'étalonnage de l'appareillage en portant, pour différentes transformations connues, la grandeur $K = P.M/(\Delta H.m)$ en fonction de la température de la transformation. Dans cette expression, P est l'aire du pic rapportée à une unité arbitraire (ici la surface correspondante à 1mg de papier calque), ΔH est l'enthalpie molaire de la transformation, m la masse de l'échantillon, M la masse molaire de la substance.

Les résultats obtenus avec le second appareil ont conduit à la courbe d'étalonnage de la figure (II-1). Les points correspondants au mercure et au tétrachlorure de carbone n'ont pas été pris en considération.

Les résultats antérieurement connus sur le cyclohexanol (25) ont pu être retrouvés en veillant particulièrement aux traitements thermiques nécessaires à l'obtention des différentes phases.

B. Résultats

1) *3-Ethyl-3-Pentanol ; 3-Méthyl-3-Pentanol*

Aucune transformation n'est observée à l'état solide dans ces deux alcools entre -90°C et le point de fusion. Les entropies de fusion déterminées par cette méthode sont rassemblées sur le tableau II-2 ainsi que celles des alcools normaux voisins extraits de la littérature (3). Bien que d'entropie nettement inférieure à celle des alcools normaux, ces corps ne satisfont pas au critère de TIMMERMANS.

Les courbes obtenues lors de refroidissements sur le DEMC présentent deux pics exothermiques lors de la solidification "naturelle" alors qu'un seul pic est observé lorsque la solidification est initiée par petits chocs pour éviter la surfusion. Le même fait s'observe en effectuant une étude cryoscopique et doit correspondre à l'existence d'une phase métastable intermédiaire qui cristallise la première et se transforme rapidement pour donner la phase stable.

2) *Alcool amylique tertiaire*

Il n'est pas possible d'étudier la transformation située à -130°C avec nos appareils, l'intérêt s'est donc porté sur le comportement dans la région proche du point de fusion. En plus du pic de fusion dont le maximum est situé à -9°C , apparaît un pic, endothermique lui aussi mais beaucoup plus petit, dont le sommet est à -15°C .

La solidification ne fait jamais apparaître qu'un seul pic, par contre l'amplitude du pic supplémentaire est fonction de la température minimale atteinte lors du refroidissement (fig. II-2). Une estimation très approchée de l'aire du pic permet d'évaluer l'énergie dégagée à environ 1/20 de celle de la fusion soit $E = 50$ cal/mole. Une courbe d'allure similaire a été obtenue sur un appareil STONE (26), confirmant l'existence du pic supplémentaire mais ne permettant pas d'atteindre mieux la température et l'énergie de cette transition.

3) Alcool butylique tertiaire

La figure II-3 représente les résultats habituellement obtenus sur cet alcool lors d'un réchauffement. L'existence du pic endothermique vers 19°C est liée à la présence d'un pic exothermique en plus du pic de cristallisation lors du refroidissement. On évalue à 100 cal/mole l'énergie apparaissant au cours de cette transformation.

Dans certains cas un autre pic peut s'ajouter aux deux précédents lors du refroidissement et il apparaît alors une bosse endothermique vers -10 à -4°C au réchauffement (Fig. II-4).

Le pic de fusion paraît le plus souvent doublé : le pic principal se situe à $25 - 25,5^{\circ}\text{C}$, un épaulement apparaît à $26,5 - 27^{\circ}\text{C}$.

Un échantillon d'alcool trempé depuis l'état liquide jusque -180°C et introduit dans l'appareil vers -100°C présente vers -70°C un phénomène exothermique correspondant certainement à une dévitrification dont l'existence avait été signalée par FAUCHER et KOLESKA qui la situaient vers -93°C (27).

La figure II-5 représente le thermogramme d'un échantillon d'alcool butylique tertiaire hydraté (4 % d'eau en poids soit 18,5 % molaire). On y reconnaît un pic correspondant à la fusion de l'eutectique (28) et la fusion de l'alcool est sans doute terminée à 6°C ; le petit pic à 0°C peut être dû à la fusion de l'hydrate à $2\text{H}_2\text{O}$ (+ $0,7^{\circ}\text{C}$) qui n'aurait pas fondu avec l'eutectique en raison du caractère dynamique de l'analyse thermique différentielle.

II.- ETUDE DILATOMETRIQUE.

Le but de cette étude est double : caracté-

riser les changements de phase déjà mis en évidence et aussi fournir les données concernant les densités des solides qui sont nécessaires à l'exploitation des mesures diélectriques en ligne coaxiale.

A. Appareillage

Le dilatomètre est réalisé en verre "pyrex", les variations de volume de l'échantillon sont traduites par les variations de la masse de mercure dans l'ampoule de mesure. Le remplissage en alcool est effectué d'abord, directement par sublimation sous vide dans le cas de l'alcool terbutylique, à l'aide d'une seringue pour les autres. Dans ce dernier cas on procède alors au dégazage par cristallisations et fusions sous vide répétées. Le mercure dégazé est ensuite admis dans le volume restant et l'ampoule de mesure remise en place. Une étude préliminaire permet de déterminer la part des dilatations propres du verre et du mercure.

L'étude de la précision des mesures montre que la détermination de la densité d_θ à une température θ doit se faire à mieux que $1^\circ/100$. En raison des fissures que peut présenter le solide dans les différents cycles étudiés, les densités apparentes ne sont pas reproductibles avec la même précision.

Dans un domaine assez restreint de température, la densité peut être représentée par une formule du type :

$$d_\theta = d_x (1 - \beta_x \cdot \Delta\theta)$$

où l'indice x indique la température de base et $\Delta\theta$ la différence entre la température θ et la température de base. Le coefficient de dilatation β_x peut être déterminé avec une précision de 5 à 10 %.

B. Résultats

1) *Alcool butylique tertiaire (29)*

Introduit directement sous vide dans le dilatomètre, son point de fusion est supérieur à $25,6^\circ\text{C}$ (litt $25,81^\circ\text{C}$). Sur la figure II-6 ont été reportées les variations de la masse de l'ampoule en fonction de la température à partir d'un état de référence arbitraire. La masse d'alcool admise dans le dilatomètre était de 3,09 g.

Les segments A et B représentent les droites moyennes observées au cours de 7 cycles comprenant chacun l'étude de la transformation au refroidissement et au réchauffement. Les segments B' et B'' représentent deux études de refroidissement après vieillissement de 48 heures et 3 semaines à 25°C. Le vieillissement s'accompagne de contraction et la transformation se produit alors avec une hystérèse considérable. Le segment C correspond à l'étude du liquide. Les changements de volume au cours de la transformation et de la fusion sont proportionnels aux segments verticaux joignant les extrémités de A et B et de B et C.

Les densités apparentes sont reproductibles à 3°/oo près; d'après l'étude du vieillissement à 25°C (B''), les densités apparentes représentent la densité vraie à 1 % près par défaut. Le tableau II-3 rassemble les résultats concernant les densités de l'alcool butylique tertiaire.

La valeur moyenne du changement de volume spécifique apparent à la fusion est : $92 \pm 2 \text{ cm}^3/\text{kg}$; le solide le plus compact obtenu à 25°C (B'') aurait présenté un changement de volume de $100 \pm 1 \text{ cm}^3/\text{kg}$. Une autre étude a donné $97 \text{ cm}^3/\text{kg}$ et DEFFET (30) indique $90 \text{ cm}^3/\text{kg}$.

La valeur moyenne du changement de volume spécifique lors de la transformation entre phases solides fissurées est de $31 \text{ cm}^3/\text{kg}$ avec une erreur probable de 3,6 %.

Les coefficients de dilatation sont :

$$\beta_{10}^{\text{II}} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ de } -10 \text{ à } +15^\circ\text{C dans la phase II}$$

$$\beta_{20}^{\text{I}} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ de } 15 \text{ à } 25^\circ\text{C dans la phase I}$$

$$\beta_{26}^{\text{L}} = 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ de } 26^\circ \text{ à } 38^\circ \text{ dans le liquide et en bon accord avec la littérature : } 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ (31).}$$

Les droites B' et B'' sont presque parallèles à B ce qui entraîne que les coefficients de dilatation dans ces expériences sont très voisins du coefficient de dilatation pour la phase fissurée β_{20}^{I} .

La transformation I $\rightarrow$ II s'effectue au refroidissement avec un certain retard, en général de l'ordre de 3°C. Pourtant dans certains cas de vieillissement à température supérieure à 20°C, le retard peut aller jusqu'à une trentaine de degrés retrouvant ainsi le fait observé en ATD.

L'avancement de la transformation a été étudié

au cours du temps à la température de 15°C ; il faut environ 2 heures pour qu'elle soit complète.

2) *Alcool amylique tertiaire*

Deux séries de mesures ont été effectuées dans le domaine de température $-35 + 26^{\circ}\text{C}$. Elles montrent une préfusion relativement précoce ainsi qu'un écart entre les courbes de refroidissement et de réchauffement vers -20°C mais aucune discontinuité. Ces écarts peuvent provenir des fissures non parfaitement remplies par le mercure.

Les résultats de nos mesures sont rassemblés dans le tableau II-4 ainsi que ceux de la littérature.

3) *3-Méthyl-3-Pentanol, 3-Ethyl-3-Pentanol*

Les résultats obtenus sont tout à fait comparables à ceux de l'alcool amylique tertiaire et ont été rassemblés dans le tableau II-4.

III.- CARACTERES CRISTALLOGRAPHIQUES.

Seuls les alcools terbutylique et teramylique ont été abordés dans cette étude, dans le but de caractériser les groupes de symétrie des différentes phases.

L'étude de cristaux hygroscopiques dont le point de fusion est très proche ou inférieur à la température ambiante et que l'on veut étudier jusqu'à la température de l'air liquide, n'est pas du domaine courant. Les clichés de poudre des alcools contenus dans des tubes capillaires ont été effectués au laboratoire de Chimie Minérale Industrielle de l'Université de Nancy d'une part et d'autre part au laboratoire de Chimie Physique d'Orsay, bénéficiant dans ce cas de l'expérience acquise sur des études analogues (34).

1) *Alcool butylique tertiaire*

Les cristaux sont contenus dans des capillaires en verre de LINDEMAN remplis et scellés sous vide. Les clichés ont été effectués à des températures comprises entre -25°C et la température ambiante. Les diagrammes apparaissent extrêmement ponctuels, certainement en raison de givrage sur le tube ; sur un des clichés à -25°C où le calcul des distances interreticulaires était possible, on retrouve les

résultats du fichier ASTM. La seule conclusion est l'impossibilité pour ce cristal d'appartenir au système cubique. Des essais antérieurs d'OETTING (13) lui avaient permis de distinguer la phase stable à la température de l'air liquide et la phase haute température mais sans pouvoir décrire mieux cette dernière que par une basse symétrie cristalline.

2) *Alcool amylique tertiaire*

Les essais effectués permettent d'éliminer une structure cubique pour la phase haute température. De bien meilleurs résultats ont été obtenus par RENAUD (35). La technique utilisée a déjà été décrite (36). Les clichés de poudre montrent clairement deux formes cristallines :

- l'une stable à 123°K
- l'autre stable aux températures de 153°K à 243°K

Les distances réticulaires de ces deux phases sont données dans les tableaux II-5 et II-6.

Nos résultats sont en bon accord, pour la phase haute température, avec ceux de RENAUD.

L'étude d'un monocristal en lumière polarisée (35) montre qu'il est biaxe et donc que le réseau est ou orthorhombique ou monoclinique. Une série de clichés de Laue à différentes températures montre qu'il reste à l'état de monocristal et biaxe. Aucune phase isotrope n'apparaît. Un phénomène d'évolution du monocristal apparaît aux températures supérieures à -35°C. Des clichés de Laue, pris à la même température à plusieurs heures d'intervalle, sont différents, de même que des clichés pris à différentes températures (-25°C et -15°C) alors que l'on a toujours affaire à un monocristal. Il y a désorientation du cristal constatée par le déplacement des axes optiques.

Les clichés de Laue effectués à -45°C, -80°C, -120°C, montrent la stabilité du monocristal de la phase I. La température de transition a été franchie très lentement mais l'observation optique montre une fragmentation du cristal d'origine. Les enregistrements de Laue effectués à -130°C et -160°C montrent qu'il s'agit de blocs monocristallins orientés de la même façon.

IV.- CONCLUSION

D'une façon générale les effets de préfusion peuvent provenir des impuretés présentes ou du caractère polycristallin des échantillons (37).

1) 3-Méthyl-3-Pentanol, 3-Ethyl-3-Pentanol

Ces deux alcools ne présentent pas de changement de phase dans la région proche du point de fusion. Leur entropie de fusion ne correspond pas à celle des corps globulaires selon le critère TIMMERMAN. L'existence d'une phase métastable lors de la cristallisation est possible dans DEMC.

2) Alcool amylique tertiaire

Les études calorimétriques (21) ont montré l'existence d'un changement de phase du 1^o ordre à 146°K (-127°C) dont l'entropie est égale à 3,2 ue. Un très léger maximum est signalé dans la courbe C_p vs T à 213°K (-60°C), correspondant à environ 40 cal/mole. Les mesures sur le solide s'arrêtent à 242,2°K soit -31°C alors qu'une montée de la courbe est en cours, que les auteurs ont dû assimiler à une préfusion.

Nos résultats n'ont pas montré d'anomalie vers -60°C mais un phénomène endothermique de très faible énergie (environ 50 cal/mole, situé, par ATD, à -15°C auquel n'est lié aucun pic lors du refroidissement. Ce phénomène n'apparaît pas lors des études dilatométriques mais le domaine de température explorable est plus restreint. Les études cristallographiques montrent un phénomène d'évolution du monocristal aux températures supérieures à -35°C et l'absence de toute phase isotrope dans le cristal contrairement aux observations de NAVEAU (20).

Il semble donc bien que la phase I obtenue au-dessus de -130°C soit le siège de modifications entre -40°C et la fusion et aussi qu'une certaine préfusion ait lieu dès -15°C.

La suite de notre étude vise à préciser les mouvements qui peuvent intervenir dans les phases II et I et aussi, près du point de fusion.

3) Alcool butylique tertiaire

Les travaux de OETTING (13) sont venus combler la lacune qui existait dans les mesures calorimétriques de PARKS

et ANDERSON (14) entre 275°K et 300°K et ont indiqué la présence d'un changement de phase à 13°C, caractérisé par une enthalpie de transition de 191 cal/mole. La présence d'une autre phase est aussi suggérée. Les résultats obtenus en ATD et en dilatométrie retrouvent ce changement de phase et précisent le changement de volume auquel il donne lieu. Ils expliquent aussi qu'en raison de la lenteur de la transformation : 24 heures pour OETTING à 14°C, 2 heures en dilatométrie à 15°C, l'analyse thermique enregistre le phénomène avec un retard de près de 5°C.

Une autre phase peut aussi être présente dans certains cas ; elle ne semble pas due à des impuretés puisque le thermogramme est différent de ce que donne l'alcool hydraté.

L'étude du dédoublement du pic de fusion ne permet pas de choisir entre les hypothèses suivantes :

- présence d'une petite quantité d'une autre phase dont la fusion aurait lieu à 0,5°C au-dessus de la fusion de la phase stable (OETTING estime le point de fusion de la phase II (BT) à environ 25°C).

- effet de post-fusion au sens de PREDEL (38), c'est-à-dire mise en évidence par une méthode dynamique, de deux étapes dans la fusion : la première correspondant à la rupture du cristal en "blocs", la seconde à la désagrégation de ces blocs.

- cristaux d'alcool pur qui seraient protégés du flux de chaleur et fondraient ainsi avec un léger retard sur l'ensemble.

L'hypothèse d'un autre changement de phase à une température très proche du point de fusion peut être écartée à la suite des travaux de OETTING.

Il est certain que l'étude de cet alcool en micro ou semi micro ATD sur un échantillon monocristallin serait fort intéressante. De même l'incertitude concernant un éventuel point triple, analogue à celui du soufre, entre les deux phases solides et la phase liquide, que TAMMAN avait annoncé (12) puis démenti (selon DEFFET (39)), pourrait être levée par une étude de la transition entre les phases solides, en fonction de la pression.

ETUDE DIELECTRIQUE

Une molécule de moment dipolaire $\vec{\mu}$ placée dans un champ électrique $\vec{E}$ tend à s'orienter dans le sens du champ. Ce mouvement d'orientation est très largement perturbé par l'agitation moléculaire. Presque toutes les formules (DEBYE, ONSAGER, FRÖHLICH) qui permettent de déduire $\vec{\mu}$ des grandeurs expérimentales ϵ_0 et ϵ_∞ (permittivités statique et à fréquence infinie par rapport au mouvement de réorientation), comportent un terme en $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ (40) ; ϵ_∞ encore que très difficile à mesurer ou à calculer, est en général voisin de n^2 , carré de l'indice optique. Le terme $\epsilon_0 - n^2$ est donc lié dans un liquide à l'existence d'un dipole orientable et s'il n'est pas nul ou très petit dans le solide correspondant, il signifie que ce dipole peut encore être orienté par le champ.

Dans un cristal plastique, composé de molécules polaires, on peut donc mettre en évidence directement, dans certain cas, l'existence de mouvements de réorientation de la molécule en comparant les valeurs de ϵ_0 dans le solide et le liquide.

Le second aspect de l'étude diélectrique est de caractériser un éventuel mouvement de réorientation par l'intermédiaire de la dispersion diélectrique. Celle-ci traduit la réaction des dipôles à des champs électriques de fréquence F croissante et correspond à un phénomène de relaxation. Tout phénomène de saturation diélectrique est bien entendu exclu.

La dispersion diélectrique est caractérisée par les équations :

$$\frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} = \epsilon' - j \epsilon''$$

$$\varepsilon' = f_1 (F)$$

$$\varepsilon'' = f_2 (F)$$

ε^0 est la permittivité du vide.

$\varepsilon'(F)$ et $\varepsilon''(F)$ peuvent aussi être, en principe, déduits théoriquement à partir des modèles de relaxation.

On appelle en général "fréquence critique" la fréquence qui correspond au maximum de la courbe ε'' vs ε' (diagramme de COLE et COLE (41)). Le problème de relier les courbes expérimentales $\varepsilon'(F)$ et $\varepsilon''(F)$ ainsi que la fréquence critique aux paramètres du modèle (temps de relaxation en particulier) est loin d'être résolu dans la plupart des cas.

Dans le modèle de DEBYE (42), la courbe ε'' vs ε' est un demi cercle centré sur l'axe, les relations $\varepsilon'(F)$ et $\varepsilon''(F)$ étant les suivantes :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + 4\pi^2 \tau^2 F^2}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \cdot \frac{2\pi \tau F}{1 + 4\pi^2 \tau^2 F^2}$$

Il a été observé que souvent les alcools à l'état pur suivaient assez bien pour le domaine principal de relaxation (ondes métriques), le modèle de DEBYE.

La fréquence critique des alcools étant en général dans le domaine des ondes métriques nous avons été amenés à mesurer les permittivités depuis les basses fréquences (30Hz) jusque dans les ondes décimétriques (4GHz).

METHODES DE MESURE

L'ensemble des méthodes de mesure a été largement décrit aussi bien par SMYTH (4) que par FIELD (43) et WESTPHAL (44) et DEVOS (47). Pour le domaine de fréquence envisagé on distingue :

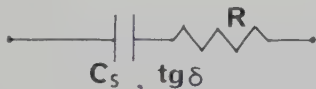
- les méthodes de pont ou de Q-mètre jusque vers 100MHz
- les méthodes de ligne résonante ou non dans le domaine 300MHz à 4 GHz
- les méthodes de résonateur de 1 à 500MHz. Dans ce domaine l'extrapolation des méthodes de pont ou de ligne conduit à des difficultés.

Le fait d'avoir affaire à des solides, hygroscopiques de surcroît, a été le principal facteur dans le choix des méthodes sans que nous soyons parvenus à la performance de LEBRUN (45) qui, dans une même cellule, effectue les mesures depuis les plus basses fréquences jusqu'à 5GHz.

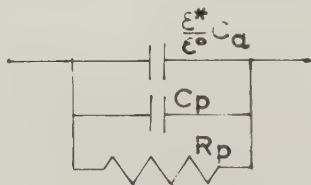
I.- METHODES UTILISEES DE 30Hz à 200KHz.

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un pont de SCHERING type 716C de la "GENERAL RADIO COMPANY".

Les cellules sont des condensateurs coaxiaux. Les indications du pont à l'équilibre correspondent, dans la méthode de mesure "directe", aux paramètres C_s et $\text{tg } \delta$ d'un système "série" condensateur-résistance, placé aux bornes de mesure.



Le schéma représentant la cellule est celui d'un ensemble "parallèle". Ca est la capacité active de la cellule, Cp et Rp regroupent les capacités et les pertes parasites de la cellule et du câble coaxial qui la relie au pont.



A partir des mesures sur la cellule vide (C_{xs_0} et $\text{tg}\delta_0$), et remplie de diélectrique (C_{xs} et $\text{tg}\delta$) il vient, en prenant la permittivité de l'air égale à ϵ^0 et celle du diélectrique égale à ϵ^* tel que $\epsilon_r = \epsilon^*/\epsilon^0 = \epsilon' - j\epsilon''$:

$$\begin{aligned}\epsilon' &= 1 + \frac{C_{xs}}{C_a \cdot (1 + \text{tg}^2\delta)} - \frac{C_{xs_0}}{C_a \cdot (1 + \text{tg}^2\delta_0)} \\ &\neq 1 + \frac{C_{xs}}{C_a \cdot (1 + \text{tg}^2\delta)} - \frac{C_{xs_0}}{C_a} \\ \epsilon'' &= \frac{C_{xs}}{C_a} \cdot \frac{\text{tg}\delta}{1 + \text{tg}^2\delta} - \frac{C_{xs_0}}{C_a} \cdot \frac{\text{tg}\delta_0}{1 + \text{tg}^2\delta_0} \\ &\neq \frac{C_{xs}}{C_a} \cdot \frac{\text{tg}\delta}{1 + \text{tg}^2\delta}\end{aligned}$$

L'obtention, à partir de ce schéma de la cellule, de valeur ϵ' constantes dans tout le domaine de fréquences, pour un liquide sans perte, justifie le choix de la simple représentation "parallèle" de la cellule.

Deux types de cellules ont été utilisées couramment.

1) Cellule type M (figure III-1)

Cette cellule a même structure que la cellule CS 601 de la firme FERISOL, comprenant surtout des joints supplémentaires afin de permettre des mesures de longue durée sur des produits hygroscopiques. Elle a été utilisée de -30 à $+100^\circ\text{C}$. Les capacités actives pour 2 armatures internes différentes ont été déterminées à partir de mesures effectuées sur du cyclohexane dans le domaine 20 à 60°C ,

aussi bien sur le pont dans toute la gamme que par un Q-mètre "Férisol" à la fréquence de 100KHz.

Il vient finalement :

$$\text{Cellule M électrode 1 : } Ca = 78,5 + 1,4 \frac{\theta - 20}{100} \pm 0,5 \text{ pf}$$

$$\text{Cellule M électrode 2 : } Ca = 38,3 + 0,8 \frac{\theta - 20}{100} \pm 0,2 \text{ pf}$$

Les déterminations de ϵ' se font à ± 1 % près et à ± 2 % sur ϵ'' , compte tenu des indications du constructeur et de l'excellente reproductibilité des mesures. Les déterminations de la permittivité du chloroforme, de l'éther éthylique, du chlorobenzène, dans tout ou partie du domaine de température + 10 à + 60°C, donnent, avec la cellule M2, des résultats qui ne s'écartent pas de plus 0,5 % des valeurs admises (46).

2) Cellule type L (Figure III-2)

Destinée à être thermostatée par immersion, elle permet des mesures à plus basse température que la cellule M. L'isolement et le centrage sont assurés par un cône en polytrifluorochloroéthylène présentant moins de fluage que le polytétrafluoroéthylène initialement utilisé. Les électrodes internes et externes, réalisées en laiton, ont été nickelées pour les dernières mesures effectuées sur TEC et DEMC. Les mesures peuvent se faire à la température de l'air liquide et dans un thermostat de -100 à +60°C.

L'étude de la variation de capacité lors d'un remplissage progressif permet de distinguer une région "active" (la capacité varie alors de 2,25pf/cm³) et une région "morte" lorsque le volume versé est supérieur à 40cm³ (la capacité varie de 0,04pf/cm³). Le mode opératoire prévoit donc l'utilisation d'un volume fixe (50cm³) de sorte que les dilatations du liquide n'interviennent pas dans la valeur de la capacité active. Le coefficient thermique de la capacité elle-même a été déterminé avec du toluène sur le domaine -30 à + 40°C. Avec le dernier modèle de cellule L il vient :

$$Ca = 56,2 + 0,7 \frac{(\theta - 20)}{100} \pm 0,15 \text{ pf}$$

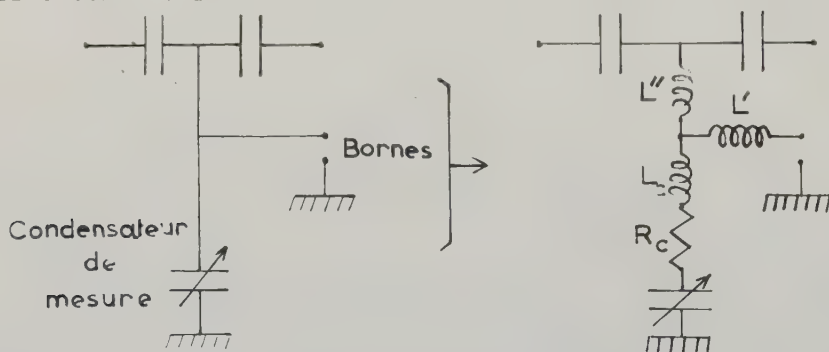
Une vérification sur le cyclohexane ainsi que

la concordance avec les mesures effectuées à l'aide d'un dipolmètre WTW sur les alcools, sont très satisfaisantes. La précision des mesures est comparable à celle obtenue avec les cellules M soit $\pm 1 \%$ sur ϵ' et $\pm 2 \%$ sur ϵ'' .

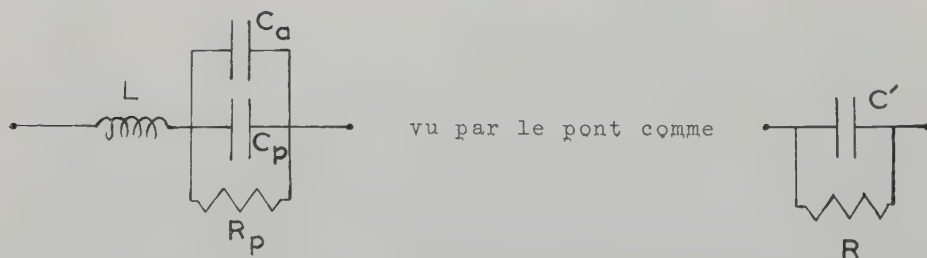
II.- METHODE UTILISEE DE 0,5 à 10MHz.

La capacité de la cellule M est mesurée à l'aide d'un pont "double T" type 821 A de la "GENERAL RADIO COMPANY". Il se pose au-dessus de 2 MHz la question des schémas équivalents et des corrections dues aux selfs du circuit et de l'ensemble cellule-cable.

Suivant la méthode de correction indiquée par le constructeur, la branche de mesure du pont est modifiée comme suit :

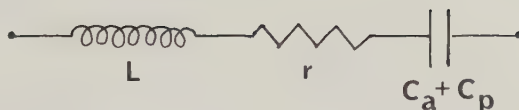


On tient compte de la self L présentée par le cable en modifiant L' en $L' + L$. La représentation de la cellule est ainsi :



Dans le cas où le diélectrique ne présente pas de pertes dans le domaine étudié, R_p est très grand et on peut se ramener au schéma "série" d'un circuit résonant

classique :



La condition de résonance est donnée par :
 $4\pi^2 F^2 LC = 1$, l'évolution du terme capacitif en fonction de la fréquence est tel que :

$\frac{1}{C'} = \frac{1}{C} - 4\pi^2 F^2 L$. Les courbes $1/C'$ vs F^2 doivent être des droites dont la pente donne L.

Utilisant des substances de différentes permittivités dont la relaxation est très faible dans le domaine de mesure (à l'exception de l'alcool butylique tertiaire); on obtient les valeurs de L rassemblées dans le tableau III-1.

Ces valeurs de la self L attachée à une cellule M2 munie d'un câble de liaison donné, font l'objet d'une représentation empirique dans le domaine $1 < \epsilon' < 20$:

$$L = 158. \epsilon^{0,27} \quad 10^{-9} \text{H}$$

Les mesures s'effectuant en fréquences croissantes à température fixe, la valeur de ϵ pour le calcul de L à la fréquence F_n est celle qui est obtenue à la fin du calcul à la fréquence F_{n-1}

La recherche d'un schéma meilleur pour la représentation de l'ensemble "pont - cellule" devrait permettre d'obtenir des valeurs constantes pour les paramètres destinés à la correction. De VOS (47) note d'ailleurs que la valeur de la self L_c donnée par le constructeur dépend de la fréquence, ce qui pose le problème général de la représentation des impédances. Dans le cas présent la fréquence maximale fixée pour les mesures était 10 MHz de façon à garder aux corrections un ordre de grandeur raisonnable.

III.- DOMAINE DE 0,5 à 250MHz

1) Pont de SCHERING haute fréquence

L'utilisation d'un pont d'impédance RX Meter type

250A de la "BOONTON RADIO COMPANY" a déjà permis de bonnes mesures sur les liquides. De VOS (47), LOVELL et COLE (48) avec une cellule spéciale, plus récemment O'KONSKI (49), obtiennent de bonnes déterminations de ϵ' mais très peu de résultats concernant les pertes.

La cellule utilisée est très compacte (Fig. III-3) les surfaces en contact avec la substance étudiée sont dorées, les dimensions ont été calculées pour assurer la plus grande sensibilité sur les solides et par conséquent les mesures ne sont possibles que si $\epsilon' < 4$.

Le premier problème soulevé par De VOS est celui des indications du condensateur de mesure. Les mesures effectuées à 10MHz par le jeu de deux impédances connues (circuit ouvert GR 900 WO et capacité étalon de 2pF GR 1405D de la "GENERAL RADIO COMPANY") permettent de tester la linéarité de l'étalonnage du condensateur.

Soient C_1 et C_2 les indications du condensateur de mesure lorsque le pont est équilibré avec respectivement le circuit ouvert et la capacité étalon. La courbe $C_2 - C_1$ vs C_1 (fig. III-4) est une droite d'ordonnée constante dans le domaine $2 < C_1 < 18\text{pF}$. La valeur moyenne est 1,82pF alors que la valeur théorique est $1,828 \pm 0,008\text{pF}$.

Une étude analogue, effectuée à plus haute fréquence, conduit à une valeur $C_2 - C_1$ bien supérieure à celle qui est déduite de la courbe d'étalonnage de la capacité étalon. Les selfs réparties interviennent donc à nouveau et ne sont pas exactement compensées par l'équilibre initial (avec le "circuit ouvert"):

- à 100 MHz ($C_2 - C_1$) mesuré = 1,905pF

- à 200 MHz ($C_2 - C_1$) mesuré = 2,165pF

D'après le constructeur de la capacité étalon, les caractéristiques en fonction de la fréquence entraînent une modification de moins de 0,1pF à 500MHz.

Dans le domaine des fortes résistances, la sensibilité sur les pertes devient insuffisante et par conséquent la détermination d'un circuit équivalent est fort délicate.

Aux fréquences inférieures à 50MHz, un étalonnage classique a été effectué avec du toluène de - 30 à + 40°C ; il vient :

$$C_a = 3,51 - 0,0046 (\theta - 20) \pm 0,05 \text{ pF}$$

On retrouve à partir de là, à 0,5 % près, les valeurs de la littérature pour la permittivité du cyclohexane.

Il est possible de mettre en évidence les pertes présentées éventuellement par une substance en comparant les indications trouvées en remplissant la cellule d'un corps sans perte, de permittivité voisine. L'estimation des pertes par ce procédé n'est que qualitative.

2) Résonateur coaxial (0,3 à 100 MHz)

Pour atteindre des résultats quantitatifs dans la gamme de fréquence envisagée, nous avons finalement effectué des mesures sur le résonateur coaxial réalisé à l'Institut de Radio Electricité et d'Electronique de Lille. L'appareillage décrit par NENIN (50) est une amélioration du résonateur déjà mis au point à l'IREL dans le cadre des méthodes de mesure du continu à l'infra-rouge développées par LEBRUN (45). Le principe est celui de la mesure de la fréquence de résonance en tension d'un circuit "parallèle" comportant la cellule d'étude ; un jeu de selfs interchangeables permet la mesure dans le domaine 0,1 à 100 MHz. Les pertes sont déduites du niveau de la tension d'alimentation nécessaire pour obtenir une tension de résonance fixée. Un jeu d'abaques permet d'obtenir directement, pour chaque self, en fonction de la fréquence, la valeur de la capacité $\epsilon' C_a$ et les pertes à vide du résonateur. La détermination de C_a se fait à partir des caractéristiques géométriques de la cellule, corrigées par un effet de bout. La précision annoncée est $\pm 2 \%$ sur ϵ' et $\pm 5 \%$ sur ϵ'' .

IV.- DOMAINE DE 300 A 4000 MHz.

La méthode utilisée est celle de la ligne court-circuitée de ROBERTS et Von HIPPEL (51) en raison de la simplification qu'elle permet d'apporter au problème du conditionnement de l'échantillon. La recherche des meilleures conditions expérimentales présente deux aspects : l'un lié à la longueur de l'échantillon, l'autre à la forme de la face d'entrée de celui-ci.

A. Principe

1) Théorie

Soit une onde électromagnétique se propageant dans

une ligne coaxiale fermée par un court-circuit et comportant une épaisseur d de diélectrique (milieu 1) surmontée par un milieu 2 (dans le cas présent l'air qu'on assimile au vide du point de vue électrique). Ce circuit correspond au schéma (a) de la figure III-5. La permittivité relative du milieu est :

$$\epsilon_r^* = \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} = \epsilon' - j\epsilon''$$

$$\text{On appellera } \gamma = \alpha + j\beta = j\omega\sqrt{\epsilon^*\mu^*}$$

le coefficient de propagation dans le milieu 1 est $j\beta$ celui du vide. Si la perméabilité μ^* est prise égale à μ_0 et s'il n'y a pas de courant de conduction dans le diélectrique 1, on obtient, dans un système de coordonnées cylindropolaires r, θ, z , les équations suivantes pour décrire le système d'ondes stationnaires présent dans la ligne :

$$\begin{array}{l} \rightarrow \left(\begin{array}{l} E_{r,1} = \frac{2A}{r} \text{sh}(\gamma z) \\ E_{\theta,1} = E_z,1 = 0 \end{array} \right. \quad H_1 \left(\begin{array}{l} H_{r,1} = H_{z,1} = 0 \\ H_{\theta,1} = \frac{2A}{R} \sqrt{\frac{\epsilon^*}{\mu_0}} \text{Ch}(\gamma z) \end{array} \right) \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \rightarrow \left(\begin{array}{l} E_{r,2} = \frac{A}{r} (B e^{j\beta_0(z-d)} + C e^{-j\beta_0(z-d)}) \\ E_{\theta,2} = E_{z,2} = 0 \end{array} \right) \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \rightarrow \left(\begin{array}{l} H_{r,1} = H_{z,1} = 0 \\ H_{\theta,2} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \left[\frac{A}{r} (B e^{j\beta_0(z-d)} - C e^{-j\beta_0(z-d)}) \right] \end{array} \right) \end{array}$$

A caractérise l'amplitude de l'onde incidente

$$B = \sqrt{\epsilon^*/\epsilon_0} \text{ch}(\gamma d) + \text{sh}(\gamma d)$$

$$C = \text{sh}(\gamma d) - \sqrt{\epsilon^*/\epsilon_0} \text{ch}(\gamma d)$$

L'étude du système d'ondes stationnaires dans le milieu 2 permet donc de connaître les caractéristiques électriques du milieu 1. Le système d'ondes stationnaires est décrit par 4 paramètres expérimentaux :

a) la fréquence de l'onde incidente F à laquelle correspond la longueur d'onde λ dans le vide.

b) la longueur de l'échantillon d .

c) le déplacement x_0 d'un minimum lors de l'introduction de l'échantillon.

d) le taux d'ondes stationnaires dans le milieu 2 :

$$S = \left| \frac{E_{\max}}{E_{\min}} \right|.$$

Ces grandeurs sont liées à γ par :

$$\frac{th \gamma d}{\gamma d} = -j \frac{\lambda}{2\pi d} \frac{1 - j S \operatorname{tg} (2\pi x_0 / \lambda)}{S - j \operatorname{tg} (2\pi x_0 / \lambda)}$$

Le second terme est calculé à partir des paramètres expérimentaux sous la forme $Ce^{-j\xi}$ et des abaques permettent d'obtenir T et τ tels que $Te^{j\tau} = \gamma d$ soit solution de :

$$Ce^{-j\xi} = \frac{th(Te^{j\tau})}{Te^{j\tau}}$$

d'où en ligne coaxiale

$$\epsilon' = \left[\frac{T}{2\pi} \cdot \frac{\lambda}{d} \right]^2 \cdot \cos(\pi - 2\tau) \text{ et } \operatorname{Tg} \delta = \operatorname{Tg}(\pi - 2\tau)$$

2) Conditions optimales de mesure

Les conditions de précision optimale de la méthode ont été étudiées (52, 53, 54). On est conduit à ajuster les paramètres expérimentaux d et λ de sorte que la longueur électrique de l'échantillon $L \neq d\sqrt{\epsilon'}$ soit égale à $(2k - 1) \lambda / 4$, $k = 1, 2, 3, 4 \dots$. La connaissance de k permet d'identifier la détermination à choisir dans le jeu des solutions de l'équation transcendante ci-dessus.

Pour des mesures sur des diélectriques courants : $\epsilon' \leq 5$ et $\operatorname{tg} \delta < 0,1$, le choix de la longueur n'est pas critique et l'incertitude reste inférieure à 2 % quelle que soit la longueur d .

3) Influence du ménisque

Le problème posé maintenant est celui de la signification de la mesure lorsque la face d'entrée de l'échan-

tillon n'est plus plane (schéma (b) figure III-5).

Peu d'auteurs font état de l'influence de la non planéité de surface de séparation des milieux 1 et 2. Cette influence est souvent négligée dans le cas du ménisque en ligne coaxiale (55, 56) ; FATUZZO et MASON tiennent compte du bombement d'une fenêtre de mica dans un guide en le tra-
duisant par un déplacement du plan d'entrée (57). On peut
penser (52) que la forme de cette surface a d'autant moins
d'importance que la face d'entrée est située dans une région
de champ électrique plus faible et qu'on réalise dans la con-
dition $L \# m\lambda/2$.

SURBER et CROUCH (58) sont arrivés à cette
même conclusion en étudiant l'influence de l'inclinaison du
plan d'entrée par rapport à la direction de propagation.

L'étude théorique que nous avons faite (59)
de l'effet de ménisque en l'absence de modes supérieurs est
un calcul de perturbation fondé sur l'étude (60) de la va-
riation du coefficient de réflexion d'un circuit à l'inté-
rieur duquel on modifie les caractéristiques d'un volume
fini de diélectrique.

Les erreurs résultant de l'assimilation pure
et simple d'un échantillon avec ménisque à un échantillon de
même volume terminé par une face plane sont indiquées par
les figures III-6 et III-7. Le remplacement de l'échantillon
réel par un échantillon de même volume à face d'entrée plane
est justifiée théoriquement lorsque les pertes sont faibles
mais, dans le cas des pertes moyennes et élevées, certaines
longueurs électriques peuvent se révéler particulièrement
impropres aux mesures.

B. Appareillage - Schéma de principe : Figure III-8

L'étude du système d'ondes stationnaires se fait à
l'aide d'une ligne fendue dans laquelle se propage une onde
électromagnétique, non modulée, fournie par l'un des trois
oscillateurs ; le champ électrique est exploré par une an-
tenne qui alimente un cristal détecteur 1 N 21 ou 1 N 23.
La tension continue V fournie par le cristal est lue sur un
voltmètre électronique "PHILIPS" GM 6020 ou un voltmètre nu-
mérique ROCHAR A 1466 muni du tiroir voltmètre-ampèremètre
A 1481.

1) La cellule (fig. III-9)

Elle est réalisée à partir de conducteurs GR 0900
9508 et GR 0900 9509 de la "GENERAL RADIO COMPANY", ilen-

tiques à ceux qui équipent la ligne GR 900. Avant assemblage définitif par soudure à l'étain, les éléments ont été dorés. La cellule est équipée d'un connecteur GR 900 AP. La cellule est reliée à la ligne de mesure par l'intermédiaire d'une ligne à air GR 900 L 15 de 15cm qui fait office de transition thermique et porte aussi un anneau identique à celui qui entoure le connecteur de la cellule. Un cylindre souple relie les 2 anneaux, permettant d'exercer, dans la région du connecteur, une suppression d'azote d'environ 30 torrs qui évite les entrées d'humidité.

La longueur de l'ensemble cellule et ligne à air, connecté à la ligne de mesure, a été déterminée plusieurs fois à $+20^{\circ}\text{C}$ et aussi à -35°C . Les valeurs suivantes ont été adoptées :

- de 10 à 40°C	$l = 26,96 \text{ cm}$
- de 10 à -10°C	$l = 26,955 \text{ cm}$
- de -10 à -50°C	$l = 26,95 \text{ cm}$

2) Choix de la fréquence de mesure

Le choix de la fréquence peut se faire à partir de considérations de phase (52, 54) ou de TOS (53, 58).

a) à partir de la phase : la quantité x/λ exprime en longueur d'onde la distance entre un minimum et la face d'entrée de l'échantillon. Lorsque l'on a $x/\lambda = (2n' + 1)/4$ on réalise aussi $\sqrt{\epsilon'}d = (2n + 1)\lambda/4$. Lorsque l'on a $x/\lambda = m'/2$ cela revient à placer la face d'entrée dans une région de champ minimum mais n'entraîne plus rigoureusement $\sqrt{\epsilon'}d = m\lambda/2$.

On peut donc soit dresser un tableau des valeurs x/λ ; soit porter sur un graphique les courbes $x(F)$ vs $1/F$. L'intersection de ces courbes avec un réseau obtenu en plaçant en $x = 0$ un circuit ouvert et un court-circuit, permet de déterminer les fréquences à choisir pour les mesures. Le choix peut aussi être effectué par interpolation à partir du tableau dressé.

b) à partir du TOS : lorsque les mesures de la phase ne permettent plus de déterminer les meilleures conditions expérimentales par suite de pertes élevées et de grandes longueurs électriques, on utilise la méthode approchée (14, 19) qui consiste à tracer la courbe TOS vs F et à se placer à des fréquences qui correspondent à un minimum de S ($L \neq (2K - 1)\lambda/4$ ou un maximum de S ($L \neq n\lambda/2$)).

3) Grandeurs mesurées

Dans la zone utilisée (tension détectée inférieure à 3mV), les cristaux fournissent une tension proportionnelle à l'énergie qu'ils reçoivent donc au carré de l'amplitude du champ électrique exploré par l'antenne. Nous avons vérifié à plusieurs reprises que la loi de détection était bien, à très peu de chose près, quadratique.

La position d'un minimum est obtenue en repérant les positions de la sonde pour une même tension détectée, de part et d'autre du minimum.

La distance entre minima donne $\lambda/2$ d'où on calcule la fréquence F.

Le taux d'ondes stationnaires S est obtenu à chaque mesure par une ou deux des trois techniques suivantes :

- Méthode directe : $S = \sqrt{V_{\max}/V_{\min}}$ tant que $V_{\max}/V_{\min} < 10$

$V_{\max}$ est la tension lue lorsque la sonde est en un ventre de champ, $V_{\min}$ est obtenu lorsque la sonde est en un noeud.

- Méthode du double (et des multiples) du minimum utilisée lorsque $4 < V_{\max}/V_{\min} < 100$. On détermine les positions de la sonde x'_i , x''_i de part et d'autre du minimum, telles que $V_i = n V_{\min}$; en posant $\theta = \pi(x'_i - x''_i)/\lambda$, il vient :

$$S = \frac{2n - 1 - \cos(2\theta)}{1 - \cos(2\theta)}$$

- Méthode des multiples d'un point quelconque. Si le minimum correspond à un niveau $V_{\min}$ trop faible pour être mesuré avec assez de précision ($V_{\min} < 50\mu V$), on choisit un niveau de base V_1 , obtenu pour les positions x'_1 et x''_1 de part et d'autre du minimum, on cherche les positions x'_2 et x''_2 telles que le niveau y soit $V_2 = a V_1$ alors :

$$S = \frac{a - 1 + a \cos(2\theta_1) - \cos(2\theta_2)}{a \cos(2\theta_1) - \cos(2\theta_2) - a + 1}$$

Les mesures de position du minimum, fréquence et TOS n'ont lieu qu'après avoir ajusté la fréquence de manière à réaliser $L \neq k\lambda/4$.

4) Mode opératoire

Ainsi donc chaque mesure commence par l'étude rapide - position du minimum et TOS - en fonction de la fréquence telle qu'elle est indiquée sur les cadrans des oscilloscopes. Puis, aux fréquences choisies, sont alors mesurés avec précision les trois paramètres ϵ' , ϵ'' et δ . Le dernier paramètre - d : longueur de l'échantillon - est déduit du volume de liquide introduit (5 ou 10 cm³), de la géométrie de la cellule et de l'évolution de la densité de la substance avec la température. Une fois le liquide cristallisé on ne considère qu'un coefficient de dilatation linéaire égal au tiers du coefficient de dilatation volumique.

La précision finale est difficile à estimer. Si on reste dans les conditions ordinaires

$$(\epsilon' < 5 ; \text{tg} \delta < 0,1 ; 500\text{MHz} < F < 4000\text{MHz})$$

on doit étendre un peu le domaine d'incertitude donné par FATUZZO et MASON et le porter à environ $\pm 2 \%$ sur ϵ' et environ $\pm 4 \%$ sur ϵ'' .

L'exploitation des données expérimentales se fait soit par une méthode approchée (61) valable tant que $\text{tg} \delta$ et ϵ'' ne sont pas trop élevés, soit nécessite le calcul complet en trois étapes : passage des données expérimentales à C et ϵ , résolution sur abaque de l'équation

$$C e^{-j\delta} = \frac{\text{tg}(\frac{\pi}{2} - \epsilon'')}{\pi e^{j\delta}}, \text{ passage de T et } \tau \text{ à } \epsilon' \text{ et } \text{tg} \delta.$$

Le calcul par la méthode approchée et la première étape du calcul complet sont faits par un ordinateur. Les programmes correspondants sont écrits en FORTRAN IV. La dernière partie du calcul par la méthode complète est particulièrement simple dans le cas des mesures en lignes coaxiales et ne justifie pas l'écriture d'un programme.

c) Contrôle

Des mesures de permittivité par la méthode décrite ci-dessus ont été effectuées sur du cyclohexane, du PVC, du chloroforme, de l'éther dibutylque, du bromure d'isoamyle et du chloronaphtalène.

L'étude des substances sans pertes a permis de déceler, par le graphique préliminaire de la phase en fonction de la fréquence, un comportement anormal d'un

premier type de cellule réalisé. Cette cellule était démontable et comportait dans le plan du court-circuit un joint torique dans une gorge. A certaines fréquences, il semble que cet ensemble formait cavité résonante et faussait ainsi les mesures. Cet effet est apparu sur les courbes $x(F)$ vs I/F . L'introduction de mercure dans la gorge a supprimé l'anomalie remarquée. Le type de cellule en question a donc été abandonné au profit du modèle soudé décrit ci-dessus.

Les mesures effectuées sur le PVC et le cyclohexane concernent ϵ' . Dans le tableau III-2 sont portées les mesures concernant un assemblage de trois anneaux cylindriques de PVC remplissant l'espace annulaire de la cellule. La surface du dernier cylindre a été usinée de façon à présenter un pseudo-ménisque de 2mm de profondeur. Les colonnes suivantes du tableau III-2 concernent le même assemblage mais où la partie évidée a été supprimée. Le tableau III-3 concerne le cyclohexane à 20°C. Dans les 2 cas on voit que l'accord est très satisfaisant pour ϵ' , les erreurs sont de l'ordre de 1 % et le "ménisque" ne modifie pas les valeurs sur le PVC.

Le tableau III-4 concerne le chloroforme à 25°C. Les valeurs mesurées sont comparées aux valeurs calculées d'après les données de la littérature (64) concernant la relaxation. Tenant compte au départ d'un écart concernant ϵ_0 on trouve une évolution satisfaisante pour ϵ' . Les valeurs de ϵ'' sont plus dispersées, paraissant appartenir à 2 familles suivant que la mesure est faite en $(2k - 1)\lambda/4$ ou en $n\lambda/2$.

L'étude effectuée avec le α chloronaphtalène vise à préciser l'influence du ménisque. Les mesures ont été faites à fréquence fixe avec additions successives de liquide. On compare sur les figures III-10 et III-11 les résultats expérimentaux et ceux qu'on attend d'après notre calcul sur le ménisque en supposant la permittivité donnée par $\epsilon' = 4,64$ et $\epsilon'' = 0,80$. (Les courbes calculées sont analogues à celles de la figure III-6).

La dispersion des résultats expérimentaux est supérieure à celle que prévoit le calcul pour le seul effet de ménisque. Les mesures faites peuvent être représentées par les valeurs moyennes suivantes, à 25°C et à la fréquence de 1500MHz :

$$\epsilon' = 4,64 \pm 0,8 \% \quad \epsilon'' = 0,83 \pm 3,6 \%$$

ce qui donne un ordre de grandeur de la précision réelle de la méthode.

D. Conclusion

La méthode expérimentale développée conduit à d'assez bons résultats concernant la partie réelle de la permittivité. Les pertes sont moins bien estimées. Les résultats des mesures en $(2k - 1)\lambda/4$ et $n\lambda/2$ se partagent en 2 familles qui semblent encadrer les valeurs exactes.

Dans les discussions des résultats il faut donc s'intéresser plus aux évolutions de ϵ' et ϵ'' à l'intérieur de chaque famille qu'aux valeurs absolues dans l'ensemble des résultats.

RESULTATS CONCERNANT LA PERMITTIVITE
STATIQUE ET COMPLEXE

I.- ETUDE DE LA PERMITTIVITE STATIQUE.

Dans un assez vaste domaine de fréquence : 1KHz - 10MHz, la partie réelle de la permittivité relative des solides et des liquides étudiés, reste constante ; nous appellerons sa valeur ϵ_0 , permittivité statique, et discuterons plus loin des termes de pertes en basses et hautes fréquences. Les présents résultats portent sur la valeur de ϵ_0 et son évolution avec la température dans les alcools étudiés.

1) *Alcool butylique tertiaire (TBuOH)*

Les courbes III-12 et III-13 rassemblent les résultats obtenus ainsi que les valeurs connues par ailleurs (16, 46, 65). Le résultat essentiel concernant le solide est la dispersion des valeurs expérimentales aux températures supérieures à 8°C. Deux études, à température fixe (20 et 22,5°C), sur une longue période (jusqu'à un mois), montrent une évolution lente conduisant à tracer une courbe des valeurs minimales : fig. III-12 courbe b.

Bien que l'existence d'une transformation ait été confirmée, il n'a pas été possible de mettre en évidence directement le changement de permittivité qui lui correspond. Des essais ont été effectués avec les cellules M2, B et aussi, pour améliorer la sensibilité, à l'aide d'un dipolmètre DM 01 et d'une cellule DFL 2 de la firme WTW. Dans ce cas, chaque température était maintenue un temps suffisant pour qu'aucune évolution ne soit plus perceptible. Ces essais n'ont jamais permis de mettre en évidence une discontinuité dans les courbes $\epsilon_0(\theta)$. La courbe III-12 laisse prévoir dans la phase I une permittivité légèrement inférieure à celle de la phase II correspondant au moins à l'abaissement de densité. A l'échelle macroscopique du remplissage de la cellule, la transformation I $\rightarrow$ II s'accompagne d'une contrac-

tion qui s'effectue en laissant des vides et des fissures entre blocs cristallins lesquels ne modifient pas la densité apparente. On peut conclure des expériences réalisées que la variation de polarisation qui accompagne cette transformation est faible ou nulle et donc que celle-ci ne libère pas brusquement un mouvement de réorientation concernant le groupe polaire.

2) *Alcool amylique tertiaire (TAmOH)*

Les résultats obtenus, reproduits sur les figures III-14 et III-15 sont très voisins, en ce qui concerne le liquide de ceux de PHILIPPE et PIETTE (16) ; ils s'en écartent légèrement à propos du solide. Ils ne s'étendent pas assez bas en température pour retrouver la transformation à -130°C . Par contre aussi bien dans leurs mesures que dans les présentes une variation plus rapide de la permittivité est observée au dessus de -50°C .

3) *3 - Méthyl - 3 - Pentanol (DEMC)*

La figure III-16 rapporte nos résultats et ceux de PHILIPPE et PIETTE (16). Un écart considérable apparaît aussi bien à propos du liquide que du solide. Une vérification effectuée à l'aide du dipolmètre sur deux produits d'origine différente confirme nos résultats. La valeur de la permittivité du solide est maintenant très proche du carré de l'indice calculé par la formule de CLAUSIUS MOSOTTI (40) appliquée au liquide à 20°C et au solide à -26°C il vient à -26°C :

$$\epsilon_0 = 2,32 ; n^2 = 2,21 ; \epsilon_0 \text{ (PHILIPPE et PIETTE)} = 2,86.$$

L'addition d'environ 2 % molaire d'eau fait varier la permittivité du liquide à 20° de 3,57 à 3,77.

4) *3 - Ethyl - 3 - Pentanol (TEC)*

Les études antérieures (16, 22) décrivent deux comportements totalement différents lors de la solidification :

- soit une baisse de ϵ_0 normale de la part d'un corps polaire (40)
- soit une hausse de ϵ_0 qui correspondrait au comportement des corps non polaires (3) ou globulaires.

Nos résultats (courbe (a) figure III-17) confirment le premier comportement mais les valeurs concernant le liquide sont légèrement différentes de celles de RACZY (66)

et MORIAMEZ (22). Une nouvelle étude a été effectuée sur un produit d'origine différente ("Fluka" puriss sur tamis au lieu de "Eastman Kodak" également sur tamis) et une vérification a été faite au dipolmètre à 20°C. Les résultats sont alors meilleurs en ce qui concerne le point de fusion, l'allure de la courbe est inchangée (courbe (b), figure III-17) la valeur de ϵ_0 est 3,195 à 20°C alors qu'on avait d'abord observé une valeur de 3,37 et que MORIAMEZ et ALAB ont obtenu 3,26. Les critères de pureté (cf annexe) permettent d'accorder la plus grande confiance à cette dernière série de mesure. A - 20°C, la permittivité statique du solide (2,30) est très proche du carré de l'indice calculé (2,18) alors qu'il existait d'après PHILIPPE et PIETTE (16) un écart important ($\epsilon_0 = 2,86$ à - 20°C).

5) Discussion

La question de la détermination exacte de la permittivité d'un solide obtenu par cristallisation de liquide dans une cellule à armatures fixes est délicate, l'exemple récent des résultats sur le cyclohexane le montre (67), mais même si les valeurs données ici devaient être augmentées pour tenir compte des lacunes de remplissage (il ne fait plus de doute que les alcools DEMC et TEC se comportent à la solidification comme des corps peu polaires et qu'ils ne peuvent présenter de réorientation des molécules dans un champ électrique de fréquence supérieure à 30Hz.

Ces deux alcools font partie d'une classe de molécules associées surtout en édifices non polaires, ainsi qu'en témoignent les courbes du facteur g de Kirkwood fig. III-18 déduites des mesures par un calcul basé comme celui de DANNHAUSER et BAHE (65) sur l'approximation $\epsilon_\infty = 1,1 n_d^2$. L'autoassociation du TEC a d'ailleurs été largement étudiée (22,6).

Les deux autres alcools (TBuOH et TAmOH) ne présentent pas le comportement caractéristique des cristaux plastiques de molécules polaires (18). La transformation proche du point de fusion ne peut être mise en évidence ni sur l'alcool terbutylique ni sur l'alcool teramylique ce qui implique qu'elle ne s'accompagne pas de réorientation globale des molécules. L'étude des pertes diélectriques vise à préciser le mécanisme responsable de l'augmentation de la permittivité du solide dans le voisinage du point de fusion.

II.- DISPERSION DIELECTRIQUE

A. Résultats expérimentaux

1) *Domaine des basses fréquences*

Les résultats simples de la permittivité statique recouvrent une réalité plus complexe. Il est apparu dans les mesures basses fréquences un terme de dissipation qui donne aux courbes $\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$ vs F l'allure portée sur les figures III-19 et III-20.

Le comportement du liquide est facilement décrit par la superposition :

- d'un phénomène de conductibilité, apparent surtout dans la gamme 100Hz - 100KHz.

- d'un phénomène de relaxation diélectrique apparaissant aux fréquences supérieures à 1MHz.

Une telle décomposition a déjà été exploitée sur le méthanol et le nitrobenzène (68, 69) dans l'hypothèse d'une dispersion de type DEBYE. Le terme des pertes apparentes ϵ''_a mesuré se décompose en $\epsilon''_a = \epsilon''(F)_{\text{relax}} + 18\sigma 10^{11}/F$ en supposant que les phénomènes qui contribuent aux pertes se déroulent en parallèle.

σ est la conductibilité exprimée en $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (4)

A partir du modèle de DEBYE (42) et tant que $2\pi F\tau$ est petit devant 1 on peut écrire :

$$\epsilon''_{\text{relax}} = 2\pi\tau\left(1 - \frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_0}\right) F\epsilon_0$$

$$\text{d'où } \text{tg}\delta = \frac{\epsilon''_a}{\epsilon'} = 2\pi\left(1 - \frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_0}\right) \tau F + \frac{18\sigma 10^{11}}{F\epsilon_0} = \frac{A}{F} + BF$$

La courbe $\log \text{tg}\delta$ vs F présente donc deux portions rectilignes l'une de pente -1 correspond aux mesures en basses fréquences, et permet de calculer σ , l'autre de pente +1 aux fréquences plus élevées permet d'atteindre τ .

- étude du terme de conductibilité

Les conductibilités déterminées à partir des courbes

$\tan \delta$ vs F ont été contrôlées à partir des mesures de résistance en courant continu sur la même cellule à l'aide d'un "multimesureur E.R.I.C." de la firme LEMOUZY. L'accord est excellent pour les liquides mais en ce qui concerne les solides la linéarité des courbes en basses fréquences et les mesures en courant continu impliquent que la conductibilité seule ne peut expliquer les résultats. Une situation analogue a été souvent observée dans les mesures qui s'étendent en dessous de 1KHz, en particulier à propos de l'alcool butylique tertiaire par SMYTH et Mc NEIGHT (18) et MEAKINS (19) mais aussi par DENNEY et COLE (70) en ce qui concerne la phase proche du point de fusion du méthanol. Après avoir éliminé l'hypothèse d'un effet des craquelures et des vides et celle d'un effet de polarisation d'électrode, ces auteurs ne peuvent ni éliminer, ni justifier l'éventuelle intervention :

- soit d'effets de polarisation interne aux joints de microcristaux

- soit d'un effet dû à l'anisotropie marquée des cristaux dans la phase haute température orthorhombique.

Cette même alternative semble pouvoir être admise dans nos mesures.

La comparaison de nos résultats avec ceux de MEAKINS (19) montre une très grande similitude d'allure dans le domaine des fréquences inférieures à 100KHz.

Il ne semble pas possible d'extraire de leurs mesures un domaine de relaxation en très basses fréquences.

La conductibilité des liquides met en évidence la présence de traces d'impuretés et permet aussi, après un cycle de mesures, de contrôler qu'aucun corps étranger ne s'est introduit dans la cellule.

Les alcools TEC et DEMC présentent une conductibilité très inférieure à celle des deux autres alcools. Les valeurs les plus faibles des conductibilités mesurées ont été rassemblées dans le tableau III-5.

2) Fréquences supérieures à 300MHz

L'étude a porté sur les quatre alcools solides et liquides par la méthode décrite précédemment chapitre III - 1^o Partie. Les résultats sont toujours partagés en 2 séries suivant que la mesure correspond à $L = (2n + 1)\lambda/4$ ou $m\lambda/2$.

a) TEC. Les résultats de nos mesures sont reportés sur les tableaux III-6 a et b. Les diagrammes de COLE et COLE du liquide (fig. III-21) tracés avec ces points sont certes incomplets mais confirment le caractère très déformé mis en évidence par RACZY (66). A 25°C l'accord avec les mesures de cet auteur (22, 66) est satisfaisant pour ϵ'' mais nos valeurs de ϵ' semblent un peu faibles (fig. III-22).

b) DEMC (fig. III-23). L'étude du spectre hertzien de ce corps n'avait pas encore été faite à notre connaissance. Concernant l'échantillon "Koch Light" nos résultats sont reportés dans les tableaux III-7 a et b. Les diagrammes de COLE et COLE tracés à partir de ces valeurs sont très semblables à ceux de l'alcool précédent. Les mesures sur le solide confirment l'absence de dispersion.

c) Alcool amylique tertiaire. Les résultats concernant le liquide sont portés sur le tableau III-8. Il leur correspond un diagramme de COLE et COLE en coordonnées réduites

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}, \frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} \quad (\text{fig. III-24}), \text{ BOULE (71) a aussi}$$

étudié diverses qualités d'alcools dans la région des 8 à 12GHz à l'aide d'une cavité résonnante (72). Ces résultats sont rassemblés sur le tableau III-9. Le point extrapolé à 22,3°C soit $\epsilon' = 2,88$ et $\text{tg}\delta = 0,195$ se place bien sur le diagramme de la figure III-24. Les résultats concernant le solide figurent sur le tableau III-10.

d) Alcool butylique tertiaire. La relaxation du liquide est décrite (66) par la fréquence critique (420MHz) et la valeur maximale de ϵ'' ($\epsilon'' \text{ max} = 4$). Les pertes sont donc très élevées dans tout le domaine coaxial et les calculs effectués pour l'effet de ménisque (III, 1^o partie) indiquent que le mode opératoire en ligne coaxiale n'est plus justifié. Des mesures indicatives effectuées entre 300 et 3000MHz confirment l'existence de pertes importantes. Les mesures effectuées en cavité (71) à 9300MHz ne peuvent non plus être retenues en raison de la trop grande valeur des pertes. Par contre une mesure à 69GHz (73) s'accorde bien avec celles de RATHMAN (74) pour indiquer un écart avec le modèle de relaxation de DEBYE au moins aux fréquences supérieures à 3GHz.

Les résultats obtenus sur le solide entre 12,9 et 23,6°C sont reportés dans les tableaux III-11 et III-12.

3) Domaine de 1 à 100MHz

Les mesures effectuées à l'aide du pont "double T"

sur les alcools TBuOH et TAmOH entre 1 et 10MHz conduisent à envisager pour les solides comme pour les liquides l'existence d'un domaine de dispersion. Il est possible de calculer les fréquences critiques à partir de la courbe $\text{tg} \delta$ vs F selon la méthode de BRIERE, FELICI et PHILIPPINI (68). Ce calcul a été appliqué aux deux alcools liquides (Tableau III-13). Il ne peut s'appliquer aux solides en raison de l'incertitude sur le terme $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$. Il convient donc d'étudier directement le domaine de dispersion dans les solides.

a) Alcool butylique tertiaire. Les pertes dans le domaine 1 - 10MHz croissent avec la température mais lors de l'étude à température fixe (22,5°C) l'abaissement de permittivité (2,74 à 2,48) s'accompagne d'une diminution de pertes. En comparant les valeurs de ϵ_0 (2,48) à celles de ϵ' vers 2 à 3GHz (2,35 à 2,45) on est amené à conclure que l'amplitude du domaine a considérablement diminué au cours du vieillissement.

b) Alcool amylique tertiaire. Il a été possible à assez basse température d'observer effectivement un maximum dans les courbes ϵ'' vs F dans le domaine 1 - 10MHz. L'étude a été reprise à l'aide du pont "BOONTON". Les résultats obtenus correspondent aux courbes a, b, c de la figure III-25. Il n'a pas été tenu compte de l'influence de la résonance dans le calcul. Les difficultés d'extraction des résultats avec ce pont et son manque de sensibilité pour les très faibles pertes nous ont conduit à faire appel à la technique du résonateur. Une première série de mesures conduit aux courbes d et e de la figure III-25. Les fréquences critiques observées s'accordent avec les précédentes déterminations (courbes a, b, c) mais devant l'écart sur l'amplitude du domaine une cellule de résonateur deux fois plus sensible a été réalisée. L'alcool destiné à cette mesure a été soigneusement distillé. Du point de vue expérimental, une excellente cohérence des résultats dans cette seconde série est obtenue : reproductibilité parfaite à -25 et -50°C dans le temps et après des variations thermiques considérables (passage à -180°C) mais les pertes détectées sont très faibles (courbe f, figure III-25).

Elles sont "négatives" jusqu'à 2 MHz, croissent jusqu'à $\epsilon'' = 10^{-2}$ à 10MHz puis jusqu'à 100 MHz, ne présentent plus une évolution continue montrant bien qu'il n'est plus significatif d'isoler par simple soustraction les pertes à vide de celles mesurées en charge.

Sur la même cellule et le même échantillon, il a été possible de faire à -25°C l'étude dans une large

gamme de fréquences. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau III-14 ; sauf aux fréquences inférieures à 1 KHz, les pertes sont situées en dessous du minimum mesurable.

B. Critique des résultats expérimentaux

Les résultats de l'étude en ligne coaxiale ont été dressés en deux familles suivant que la longueur électrique de l'échantillon correspond environ à $m\lambda/2$ ou $(2n + 1)\lambda/4$ à la suite de l'examen de l'influence du choix de la longueur physique sur le résultat de la mesure. On ne connaît la longueur de l'échantillon que par le volume introduit et l'évolution de la densité en fonction de la température. Il a été remarqué que les mesures en $m\lambda/2$ étaient très peu sensibles à une variation sur la donnée de la longueur physique alors que si la mesure s'effectue en $(2n + 1)\lambda/4$, une variation relative donnée de la longueur de l'échantillon entraîne une variation relative sensiblement égale sur ϵ' et sensiblement double sur ϵ'' (tableau III-15).

Il en résulte une certaine difficulté quant à la connaissance des valeurs absolues de ϵ' et ϵ'' , leur variation en fonction de la fréquence gardant un sens à l'intérieur de chaque famille.

Il devient aussi difficile de comparer les valeurs basses fréquences aux valeurs en ondes métriques, la cristallisation ne s'effectuant pas de la même façon dans les différentes cellules. Il serait possible de majorer la constante diélectrique statique en lui affectant une correction correspondant à l'écart de densité entre le solide et le liquide.

Ces difficultés montrent à nouveau combien est souhaitable l'utilisation d'une cellule unique dans tout le domaine des fréquences d'étude.

C. Interprétation des résultats expérimentaux

L'évolution de la permittivité statique lorsqu'on se rapproche du point de fusion est beaucoup plus rapide que celle de la permittivité dans la région des ondes métriques. On doit donc assister dans tous les cas à l'apparition d'une dispersion diélectrique par préfusion de l'échantillon. L'évaluation de ce terme de préfusion nécessite la connaissance de ϵ_0 et ϵ_∞ du même échantillon et une méthode de mesure suffisamment précise. L'interprétation ne peut manquer de faire intervenir les impuretés présentes, les dimensions et

l'orientation des cristaux. L'étude RMN à laquelle est consacré le chapitre suivant permet des mesures plus quantitatives de la préfusion que la présente étude diélectrique.

Il est toutefois possible de caractériser la relaxation dans le TAmOH, lorsqu'elle existe, par sa fréquence critique et de comparer ces valeurs aux fréquences critiques du liquide extraites du tableau III-13. Il apparaît (figure III-26) que les fréquences critiques observées sur le solide dans certaines mesures, se placent sur le prolongement de la courbe qui relie les fréquences critiques du liquide. La dispersion dans le solide semble donc avoir la même origine que dans le liquide. La disparition du domaine de relaxation lorsque le maximum de précautions concernant la pureté de l'échantillon et l'étanchéité des cellules sont prises, laisse à penser qu'il s'agit d'un simple effet cryoscopique.

L'alcool butylique tertiaire présente un comportement particulier puisque le domaine de dispersion diminue dans le temps. Ce comportement n'est pas éloigné de celui que décrit DANIEL (75) à propos des alcools secondaires en chaînes longues obtenus par solidification à partir du liquide et dont la permittivité était plus élevée que si l'échantillon avait été obtenu par cristallisation à partir d'un solvant. Ces alcools solidifiés évoluent pendant très longtemps. Leur point de fusion est légèrement inférieur à celui des alcools cristallisés. Le vieillissement est d'autant plus lent que la chaîne est plus longue, le réarrangement se fait vers une plus grande compacité et les paramètres cristallins s'éloignent de ceux du système hexagonal. Le vieillissement est dû à la disparition, indépendamment les uns des autres et non pas un processus coopératif, d'éléments polarisables. Il peut être représenté pendant un temps très long par une loi linéaire ϵ' vs $\log t$. Le modèle proposé est celui de la formation de centres de désordre lors de la cristallisation, centre en étoile où 3 chaînes de liaisons hydrogènes se rencontrent, centre mineur si deux seulement se rencontrent.

Certains caractères du comportement de TBuOH s'accordent assez bien avec ceux décrits par DANIEL.

La structure cristalline a été un temps considérée comme hexagonale. La loi d'évolution de ϵ' en fonction du temps peut être considérée comme logarithmique entre le 5ème et le 25ème jour de l'expérience (Fig. III-27).

La cristallisation de l'alcool terbutylique

commence en certains points sous la forme de très longues et fines aiguilles qui croissent rapidement le long des parois, traversant même la surface du liquide. Certaines de ces aiguilles parties avec des orientations différentes s'arrêtent lorsque la pointe rencontre une autre aiguille. Au bout de quelques heures, les aiguilles se sont élargies jusqu'à former des plaques et on observe ainsi la soudure de certaines aiguilles entre elles.

III.- CONCLUSIONS DE L'ETUDE DIELECTRIQUE.

Le comportement des alcools DEMC et TEC à la cristallisation est celui de corps non polaires. Il n'existe pas de dispersion dans ces alcools aux fréquences supérieures à 30Hz.

Les alcools terbutylique et teramylique ne présentent pas non plus de domaine de dispersion qu'on puisse attribuer à une phase où les molécules seraient en rotation globale même très gênée.

Par contre, la dispersion longtemps observée dans TAmOH semble due aux impuretés de l'échantillon. Cet alcool présente un phénomène de préfusion. L'alcool terbutylique présente de plus un réarrangement cristallin avec élimination possible de centres de désordre à l'échelle moléculaire selon la théorie de DANIEL.

Chapitre IV

ETUDES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Le spectre RMN est sensible essentiellement non à la présence d'un désordre moléculaire mais à la dynamique de réarrangement de ce désordre (5). Les grandeurs déduites de l'enregistrement d'un spectre - largeur de la raie et second moment de celle-ci - ne présentent donc un intérêt que par leur comportement dans un certain domaine de température.

L'obtention d'un palier pour le second moment dans un domaine de température permet de caractériser les mouvements des molécules dans le réseau :

- immobilité ou mouvement trop lent par rapport à la fréquence $\Delta\nu$ de la raie du réseau rigide
- rotation d'un ou plusieurs groupes
- rotation uniaxiale de la molécule entière
- rotation quasi isotrope de la molécule toute entière
- diffusion dans le réseau.

Dans un domaine de température où la forme de la raie varie, l'étude de sa largeur, conditionnée par les phénomènes de relaxation et de corrélation, permet d'atteindre les barrières de potentiel de réorientation ou de diffusion (6, 76, 77, 78). L'étude des phénomènes de diffusion n'est pas toujours possible par les techniques de RMN du solide, on fait alors appel soit aux techniques de haute résolution (79, 80, 81) soit aux techniques de mesure du temps de relaxation longitudinal T_1 .

L'étude des alcools TBuOH et TAmOH solides a été effectuée en large bande (RMN solide) et en haute résolution.

ETUDE DES SECONDS MOMENTS EN RMN LARGE BANDE

I.- ASPECT THEORIQUE (76)

La largeur des raies est conditionnée par le fait que sur un noyau donné de l'échantillon, au champ $\vec{H}$ de l'électroaimant se superpose un champ local dû à l'ac^otion des spins nucléaires de la molécule à laquelle appartient le noyau et de toutes les molécules voisines. La résonance n'a donc pas lieu, à la fréquence choisie, exactement pour le champ $\vec{H}_0$.

La raie est décrite par une fonction $g(h)$ donnant l'amplitude du signal de résonance détecté lorsque le champ appliqué par l'aimant est $\vec{H}_0 + \vec{h}$.

Le second moment est alors :

$$S = \frac{\int_{-\alpha}^{+\alpha} h^2 g(h) dh}{\int_{-\alpha}^{+\alpha} g(h) dh}$$

La formule de VAN VLECK (82) relie le second moment aux positions des noyaux de toutes les molécules :

$$S = \frac{3}{2} I (I + 1) \gamma^2 \hbar^2 n_o^{-1} \sum_{\substack{k \leq n_o \\ k > j}} r_{jk}^{-6} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2$$

$$+ \frac{3}{2} I (I + 1) \gamma^2 \hbar^2 \frac{1}{2n_o} \sum_{\substack{j \leq n_o \\ k > j}} \sum_{\substack{k \leq N \\ k > j}} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2 r_{jk}^{-6}$$

où I est le spin du noyau résonant

γ le rapport gyromagnétique du noyau résonant

n_o le nombre de noyaux résonants par molécule

N le nombre de noyaux résonants dans le système étudié

$\vec{r}_{jk}$ est le vecteur joignant le noyau d'indice j au noyau d'indice k

θ_{jk} est l'angle entre le vecteur internucléaire $\vec{r}_{jk}$ et la direction du champ appliqué $\vec{H}_o$

h est la constante de PLANCK divisée par 2π

Dans cette formule sont séparés les termes intra et intermoléculaires S_1 et S_2 respectivement :

$$S = S_1 + S_2$$

Si l'étude porte sur une poudre polycristalline et que l'on excite la résonance du proton, il vient pour des molécules immobiles :

$$S = 716 \frac{1}{n_o} \sum_{j < k}^{k \leq n_o} r_{jk}^{-6} + 716 \frac{1}{2n_o} \sum_{j < k}^{j \leq n_o < k \leq N} r_{jk}^{-6}$$

où r_{jk} est exprimé en Å et S en Gauss².

Si la molécule se réoriente par rapport à un de ses éléments de symétrie, r_{jk} reste constant lors du calcul de S_1 .

On définit le facteur de réduction ρ par :

$$\rho = \frac{S_1 \text{ mouvement}}{S_1 \text{ rigide}} = \frac{(3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^{mvt}}{3 \cos^2 \theta_{jk} - 1}$$

Si une partie seulement de la molécule est en mouvement :

$$\rho = \frac{(3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^{mvt} r_{jk}^{-6}}{(3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) r_{jk}^{-6}}$$

DUFOURCQ (76) rassemble les expressions de ρ pour les mouvements autour d'un ou deux axes.

Si la réorientation est isotrope ou quasi-isotrope la contribution intramoléculaire est nulle, il ne subsiste que la composante intermoléculaire.

Si un phénomène de diffusion apparaît dans le solide, non seulement la composante intramoléculaire est nulle mais aussi la composante intermoléculaire.

Le calcul du terme intermoléculaire est théoriquement possible lorsqu'on connaît la structure cristalline exacte : SMITH (77) fait une revue des méthodes approchées qui lui permettent d'évaluer S_{2rig} dans le cas de $S_i(CH_3)_4$; la formule :

$$S_2 = 358,1 \frac{4\pi}{3} \frac{N_p}{R^3 V}$$

où : R est en Å la distance moyenne du centre de la molécule au proton

V le volume de la maille

N_p le nombre de protons par maille

peut être modifiée en

$$S_2 = 358,1 \frac{4\pi}{3} \frac{n_o d}{R^3} \frac{N}{M}$$

avec N nombre d'Avogadro

d densité g/cm^3

M masse molaire

et non comme SMITH l'indique :

$$358,1 \frac{4\pi}{3} \frac{n_o d}{R^3} 10^{24} \frac{1}{M}$$

car on a :

$$\frac{N_p}{n_o} V^{-1} = d M^{-1} N$$

En supposant les molécules assimilables à des sphères de rayon R remplissant le réseau avec un coefficient de remplissage α il vient :

$$\frac{N}{n_o} \frac{4}{3} \pi R^3 = \alpha V$$

d'où :

$$S_2 = 358,1 \frac{n_o}{\alpha} \left[\frac{4 \pi M_d}{3 M} \right]^2 10^{-48} \quad (b)$$

La connaissance du facteur de réduction du terme intermoléculaire est extrêmement difficile à connaître. En dehors de l'approche par substitution isotopique de ANDREW et EADES (83) ou de dilution isotopique de DUFOURCQ (76) on prend le plus souvent un facteur de réduction arbitraire par exemple 0,45 (5) dans le cas d'une réorientation autour d'un axe d'ordre supérieur à 3.

S_2 , en cas de réorientation isotrope, peut être évalué en supposant les protons groupés au centre de symétrie de l'enveloppe Van der WAALS de la molécule (84, 85) :

$$S_2 \text{ isotrope} = 358,1 n_o \sum_{i=1}^{\infty} N_i R_i^{-6}$$

N_i est le nombre de ièmes voisins

R_i est la distance entre le centre d'une molécule et celui de sa ième voisine.

II.- ETUDE DE L'ALCOOL BUTYLIQUE TERTIAIRE

1) Résultats expérimentaux

A partir d'un échantillon prélevé par sublimation, LEMANCEAU (86) a effectué l'étude de - 50°C à la fusion. Le second moment (schéma IV-1) présente un palier aux basses températures :

$$S = 2,7 \pm 0,2 \text{ G}^2 \text{ pour une largeur de raie } \Delta H = 3,8 \pm 0,1 \text{ G.}$$

A 14°C la transformation provoque une décroissance progressive du second moment qui n'atteint pas encore

de palier au moment de la fusion

$$S_{\text{limite avant fusion}} = 1,7 \text{ G}^2 \quad \Delta H_{\text{limite}} = 2 \text{ G}$$

Au refroidissement la remontée de S n'a pas lieu brutalement à la température de transition mais se produit progressivement, l'hystérèse subsistant jusqu'à 1°C.

Aucune raie fine n'a été observée dans le spectre large bande.

2) Calculs approchés du second moment

En raison de l'absence de données cristallographiques la méthode utilisée ne peut être qu'approchée. Heureusement le terme principal de S est dû aux groupes CH_3 . Décomposons S en :

$$S = \frac{a}{n_o} S_1, \text{CH}_3 + \frac{1}{n_o} S_1, \text{OH} + S'_1 + S_2$$

avec $n_o = 10$

et $a = 3$ fois le nombre de groupes CH_3 , c'est-à-dire ici $a = 9$, S_1 représente un terme intragroupe et S'_1 le terme intergroupe.

a) Réseau rigide : S_1, CH_3 représente la valeur de l'expression $716 \sum r^{-6}$ pour un groupe méthyle, il vaut $22,5 \text{ G}^2$ selon SMITH (77) et $21,9 \text{ G}^2$ selon DARMON (5).

S'_1 a été évalué à partir des distances inter-nucléaires mesurées sur un modèle moléculaire, on obtient ainsi $3,34 \text{ G}^2$ en prenant la configuration qui éloigne le plus possible les protons.

S_2 évalué à partir de la formule de SMITH modifiée (a) donne $S_2 = 4,52 \text{ G}^2$ en choisissant $R = 3 \text{ \AA}$ d'après des mesures de "diamètres" sur modèle moléculaire compact.

A partir de la formule (b) avec $\alpha = 0,74$ comme pour un empilement compact de sphères il vient : $S_2 = 5,6 \text{ G}^2$ d'où $S_{\text{rigide}} \neq 28 \text{ G}^2$.

b) Réorientation des groupes CH_3 : le facteur de réduc-

tion pour le groupe CH_3 est connu, il vaut $1/4$ puisque la réorientation se fait autour d'un axe ternaire par contre ceux de S'_1 et S_2 sont inconnus. On ne peut pas trouver de guide dans les travaux de POWLES et GUTOWSKY (87) car ils n'ont pas déterminé le facteur β^2 pour les chlorures et bromures de tertiobutyle.

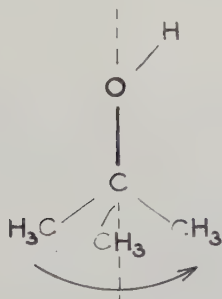
Le terme intergroupe S'_1 doit être légèrement réduit par les rotations. La valeur déterminée pour le système rigide étant $3,3 \text{ G}^2$ il semble vraisemblable de prendre S'_1 , réor $\approx 2 - 3 \text{ G}^2$.

A partir de $S_{2,\text{rigide}} = 5,6 \text{ G}^2$ un facteur de réduction de 0,3 à 0,5 conduit à $S_{2,\text{réor}} \approx 2,3 \text{ G}^2$ d'où :

$$S_{\text{réor}, \text{CH}_3} = 10 \pm 1 \text{ G}^2$$

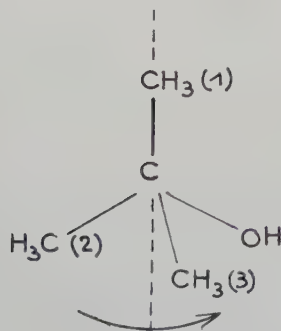
c) Réorientation autour de la liaison C-O. OH restant fixe, il y a double réorientation pour le groupe CH_3 , l'angle des axes étant de 109° , le facteur de réduction est très petit. On peut estimer (76, 87)

$$S_1, \text{db réor} < 0,5 \text{ G}^2$$



S'_1 , db réor doit être relativement voisin de S'_1 , réor déterminé ci-dessus, soit environ 1 à 2 G^2 . S_2 , db réor doit être inférieur à $S_{2,\text{réor}}$, on peut lui donner la valeur 2 G^2 d'où $S_{\text{db réor}}$ est de l'ordre de 3 à 5 G^2 .

d) Réorientation autour d'une liaison C - CH_3



$$S = \frac{3}{10} S_{1,\text{CH}_3(1)} + \frac{6}{10} S_{1,\text{CH}_3(2)} + S'_1 + S_2$$

S'_1 et S_2 doivent être légèrement inférieurs aux valeurs

S'_1 , réor et S_2 , réor

$S_{1,\text{CH}_3(1)} = 5,47 \text{ G}^2$; $S_{1,\text{CH}_3(2)} < 1 \text{ G}^2$
donc S est de l'ordre de 5 à 6 G^2 .

e) Réorientation quasi - isotrope : $S_1 = 0$. On attend donc une valeur très faible, voisine de $S_2 = 1 \text{ G}^2$ comme dans le cas du néopentane (87)

$$S \neq 1 \text{ G}^2$$

3) Discussion

La valeur du second moment entre -50 et $+14^\circ\text{C}$ indique un mouvement plus général que la rotation des groupes méthyles. Il ne correspond certainement pas à une réorientation quasi - isotrope en raison de la valeur trop élevée de S et de l'absence de transition à plus basse température. DARMON (5) a en effet montré que si toutes les positions ne sont pas équivalentes la molécule ne peut gagner ce nouveau degré de liberté sans transition thermodynamique. Pour cette même raison et aussi parce que le mouvement envisagé ne pourrait pas ne pas apparaître dans les mesures diélectriques, l'hypothèse de double rotation où le groupe OH n'est pas fixe ne peut être retenu. Le mouvement le plus vraisemblable est donc la réorientation ternaire du groupe tertibutyle autour de C - O : aucune transition thermodynamique n'est nécessaire, le moment dipolaire reste fixe, et la valeur du second moment calculé n'est pas éloignée de la valeur expérimentale.

La transformation qui a lieu à 14°C n'est pas un simple changement de structure cristalline, elle libère un mouvement de réorientation supplémentaire qui pourrait bien être une réorientation générale de la molécule. Ce mouvement ne se traduit que peu sur le second moment soit que sa fréquence soit trop basse, soit plutôt que, comme dans le thiacyclohexane à $201,4^\circ\text{K}$ ou le bicyclo 2-2-2 octa-2-ène à 111°K (5), il ne soit libéré que très progressivement.

L'étude de la largeur de raie dans cette région présenterait certainement un grand intérêt d'une part parce que la variation est relativement lente, d'autre part en raison de l'hystérèse qui permet de faire des mesures en dessous de la température de transition. Il doit par contre être difficile de garder longtemps la structure polycristalline de l'échantillon.

III.- ETUDE DE L'ALCOOL AMYLIQUE TERTIAIRE.

1) Résultats expérimentaux

L'étude effectuée par DUFOURCQ (88) de -160°C à

- 40°C sur un alcool de pureté équivalente à TAM 1 est résumée par la figure IV-2.

La transition déjà connue (16, 20, 21) se produit entre - 132 et - 128°C, elle s'accompagne d'une variation brutale de la largeur de raie et d'une discontinuité du second moment :

$$\Delta H = 8,3 \pm 0,3 \text{ G} \quad \text{à } - 139^\circ\text{C}$$

$$\Delta H = 5,1 \pm 0,3 \text{ G} \quad \text{à } - 123^\circ\text{C}$$

Dans la zone d'étude le second moment ne présente pas de palier net. Juste avant la transition il vaut 12 à 13 G², aussitôt après 8 à 9 G². Il semble qu'aux températures supérieures à - 100°C on tende vers un palier correspondant à $5,7 \pm 0,5 \text{ G}^2$.

Au-dessus de - 50°C une raie fine est observée dans le spectre, sa largeur est imposée par la modulation de champ.

2) Calculs approchés du second moment

Le procédé est identique à celui employé pour l'alcool butylique tertiaire, la contribution d'un proton du groupe CH₂ est égale à $\frac{1}{2}$ de celle d'un proton de groupe CH₃.

a) Réseau rigide :

$$S_{1, \text{ rig}} = \frac{9}{12} S_{1, \text{ CH}_3} + \frac{2}{12} S_{1, \text{ CH}_2} + \frac{1}{12} S_{1, \text{ OH}} + S'_1 + S_2$$

S'₁ a été évalué à partir des distances mesurées sur un modèle moléculaire, sa valeur est 3,93 G² pour des interactions minimales.

S₁, évalué par la formule (a) avec R = 3,25 Å, moyenne des "distances" du modèle, donne 3,6 G².

Avec la formule (b) il vient 4,62 G².

Avec 4 comme valeur de S₂ il vient S = 26 G².

(b) Réorientation des groupes méthyle

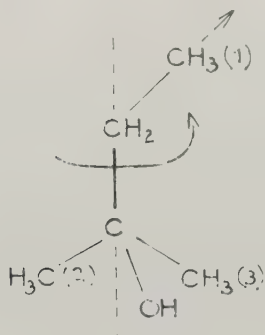
$$S_{\text{ réor}} = \frac{3}{4} S_{1, \text{ réor CH}_3} + \frac{1}{6} S_{1, \text{ CH}_2} + S'_{1, \text{ réor}} + S_{2, \text{ réor}}$$

Prenons $S'_{1, \text{réor}} \# 2 \text{ G}^2$

$S_{1, \text{réor}} \# 3 - 4 \text{ G}^2$

donc $S_{\text{réor}} = 11 \text{ à } 12 \text{ G}^2$

c) Rotation autour de 2 axes d'ordre supérieur à 2 : cas α .
Chaque méthyle tourne et de plus le groupe éthyle tourne autour de C - CH₂



$$S_{\alpha} = \frac{1}{4} S_{1, \text{CH}_3(1)} + \frac{2}{4} S_{1, \text{CH}_3(2)} + S_{1, \text{CH}_2 \text{ réor}} + S'_{1\alpha} + S_{2\alpha}$$

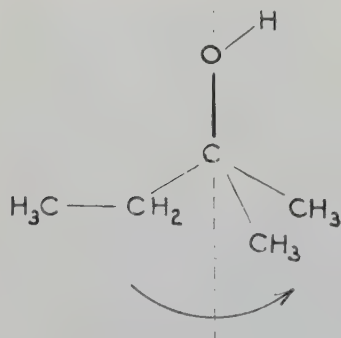
$$S_{1, \text{CH}_3(1)} < 0,5 \text{ G}^2$$

$$S_{1, \text{CH}_2 \text{ réor}} = \frac{1}{4} S_{1, \text{CH}_2}$$

$S'_{1\alpha}$ est de l'ordre de 1 G^2 et $S_{2\alpha}$ de l'ordre de 2 G^2 donc S_{α} est évalué à $6 - 7 \text{ G}^2$.

d) Rotation autour de 2 axes, cas β :

OH reste fixe le restant de la molécule tourne autour de C - O.



$$S_{\beta} = \frac{3}{4} S_{1, \text{CH}_3 \text{ db réor}} + S_{1, \text{CH}_2 \text{ réor}} + S'_{1\beta} + S_{2\beta}$$

$$S_{1, \text{CH}_2 \text{ réor}} = 0,5 \text{ G}^2$$

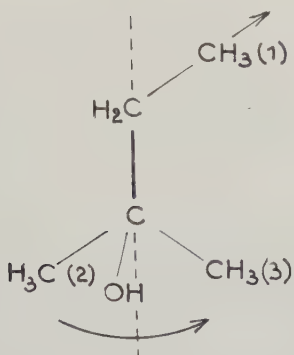
$S'_{1\beta}$ est de l'ordre de 1 G^2 et

$S_{2\beta}$ de $1 \text{ à } 2 \text{ G}^2$

donc S_{β} vaut de $3 \text{ à } 4 \text{ G}^2$

e) Rotation autour de 2 axes, cas γ :

Le groupe éthyle est bloqué, le reste de la molécule tourne autour de C - CH₂.



$$S_{\gamma} = \frac{1}{4} S_{1, \text{CH}_3 \text{ réor}} + \frac{2}{4} S_{1, \text{CH}_3 \text{ db réor}} + \frac{1}{6} S_{1, \text{CH}_2} + S'_{1\gamma} + S_{2\gamma}$$

soit en prenant 0,5 à 1 G² pour S'_{1\gamma} et 2 G² pour S_{2\gamma}

S_{\gamma} vaut de 5,5 à 6,5 G²

f) Réorientation quasi - isotrope : on a alors

$$S \# S_{2 \text{ iso}} \# 1 \text{ G}^2$$

3) Discussion

On peut penser que au dessous de - 175°C on devrait observer le spectre du réseau rigide, la valeur de S observée à - 160°C ne s'écartant pas de plus de 4 G² de la valeur théorique. Le premier mouvement qui apparaît en dehors de toute transition thermodynamique est la rotation de CH₃, cependant à - 130°C ce mouvement n'apparaît pas encore totalement libéré en RMN, le second moment (13 G²) est encore légèrement supérieur à la valeur attendue (10 - 12 G²). Il n'est pas possible de préciser si la rotation d'un des méthyles est plus gênée que celle des autres.

A - 130°C, la transformation n'est pas non plus un simple changement cristallographique mais le mouvement ne semble entièrement libéré que au-dessus de - 100°C. Parmi les hypothèses faites (α , β , γ) on peut écarter celle qui fait intervenir OH dans le mouvement (c'est-à-dire γ) car la variation de permittivité est très faible lors de la transition (16). L'hypothèse β entraînerait une valeur trop faible du second moment. Il est donc vraisemblable que c'est le mouvement α qui se produit : rotation de chacun des CH₃ et aussi du groupe C₂H₅ autour de C - CH₂.

Comme on peut s'y attendre d'après DARMON (5), une transition thermodynamique est nécessaire pour libérer

ce mouvement, les positions du groupe C_2H_5 n'étant plus équivalentes.

Suivant la position du CH_3 de l'éthyle on obtient les conformations décrites par BEYNON (89) :

C_1 si la projection de CH_3 selon $CH_2 - C$ est proche de OH, C_s si la projection tombe entre les 2 groupes CH_3 de la base. La forme symétrique C_s est moins stable que les 2 formes C_1 .

Il est dommage que la difficulté des expériences n'ait pas permis d'atteindre un domaine de températures plus élevées.

Le problème de la raie fine ne peut trouver sa solution par cette méthode et sera développée plus loin grâce aux expériences de haute résolution.

ETUDE EN RMN DE HAUTE RESOLUTION DE TAmOH et TBuOH SOLIDES

L'étude d'un solide en RMN de haute résolution revêt un caractère exceptionnel et l'interprétation des phénomènes n'est pas sans problèmes, la présence de traces d'impuretés pouvant modifier ou recouvrir le phénomène de diffusion recherché : L'étude de l'alcool butylique tertiaire a permis de mettre au point la technique expérimentale utilisée ensuite de façon quantitative sur l'alcool amylique tertiaire.

I.- METHODE EXPERIMENTALE.

Il s'agit d'étudier, en fonction de la température, le signal donné par un échantillon solide contenant un capillaire destiné à l'étalonnage des intégrations et au repérage des températures. Le spectromètre utilisé est du type VARIAN A 60.

L'étalonnage en température a été réalisé en notant pour chaque température affichée sur le régulateur de l'appareil, l'indication d'un thermomètre à alcool disposé comme un tube d'étude et de façon à ce que le volume exploré par le spectroscope corresponde à la portion centrale du réservoir. On réalise aussi une compensation d'une bonne partie du gradient de température du porte-échantillon ; la température est alors connue à $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Un capillaire scellé, d'un diamètre interne de l'ordre de 0,5mm, est placé dans le tube de mesure (diamètre 4mm) avant l'introduction de l'alcool. Il contient un mélange de titre connu composé :

- soit de méthanol, eau, acide chlorhydrique en traces (90)
- soit de méthanol et de tétrachlorure de carbone. L'échan-

tillon est dégazé par plusieurs cristallisations et fusions sous vide et enfin le tube est scellé également sous vide.

Soient :

- 1 et 0 des indices correspondants à l'alcool et à la référence
- A_i l'aire d'un pic telle qu'elle résulte d'une intégration faite par l'appareil réglé sur une amplification SA et une amplification d'intégration IA
- N_i le nombre de protons de la molécule correspondant à ce pic
- n_i le nombre de molécules détectées par unité de volume
- k_i une constante pour un tube (ou un capillaire) donné.

A une température θ déterminée le résultat s'exprime par :

$$n_i = \frac{k_i \cdot A_i}{N_i (SA \cdot IA)_i}$$

A partir d'une mesure sur le liquide à la température de référence θ° on a :

$$\frac{n_1^0}{n_0^0} = r \frac{A_1^0 (SA \cdot IA)_0^0}{A_0^0 (SA \cdot IA)_1^0} \cdot \frac{N_0}{N_1}$$

$r = k_1/k_0$ ne dépend théoriquement que du rapport des sections internes du capillaire et du tube.

A une autre température θ' , après solidification de l'alcool, on observe n'_i molécules, il vient :

$$\frac{n'_1}{n'_0} = r \frac{A_1}{A_0} \cdot \frac{(SA \cdot IA)_0}{(SA \cdot IA)_1} \cdot \frac{N_0}{N_1}$$

Le nombre de molécules présentes par unité

de volume est, en fonction de la densité d_i :

$$n_i = n_i^0 \cdot d_i / d_i^0$$

Dans le cas du solide il faut prendre la densité apparente dans l'état où il se trouve dans le tube. Le mélange du capillaire reste liquide on a donc :

$$n'_0 = n_0.$$

Pour le solide on calcule le rapport α des molécules détectées par RMN au nombre total des molécules d'alcool présentes :

$$\alpha = n'_1 / n_1 = r \frac{A_1}{A_0} \cdot \frac{(SA \cdot IA)_0}{(SA \cdot IA)_1} \cdot \frac{n_0^0}{n_1^0} \left(\frac{d_0}{d_0^0} \right) \left(\frac{d_1^0}{d_1} \right)$$

$$\alpha = K \frac{A_1}{A_0} \cdot \frac{(SA \cdot IA)_0}{(SA \cdot IA)_1} \left(\frac{d_0}{d_0^0} \right) \left(\frac{d_1^0}{d_1} \right)$$

Le terme $(d_0/d_0^0) \cdot (d_1^0/d_1)$ est en général très proche de 1 pour des liquides organiques. La solidification du composé 1 introduit une légère variation de d_1 mais ensuite le rapport se rapproche de nouveau de 1, la contraction du solide n'intervenant plus que dans une direction et s'accompagnant de fissures.

Pour que le calcul ait un sens il importe de vérifier qu'aucun phénomène de saturation n'intervient à la température de la mesure.

Dans la majeure partie des cas, nous avons pu garder les mêmes spécifications SA, IA pour l'intégration du pic choisi sur l'échantillon et du pic choisi sur la référence ce qui évite d'introduire les rapports d'amplification de l'appareil.

L'impossibilité d'effectuer des traitements thermiques de longue durée (mise en équilibre initiale) dans le spectroscope lui-même impose de réaliser un stockage extérieur de l'échantillon ; les transports et l'introduction de l'échantillon dans l'appareil sont alors source de difficultés (réchauffements locaux).

II.- ETUDE DE L'ALCOOL AMYLIQUE TERTIAIRE TAMOH.

A. Résultats expérimentaux.

Les spectres observés sur le solide ont l'aspect représenté sur les figures IV-4 et IV-5, tout à fait comparable au moins en ce qui concerne TAM3 au spectre du liquide à -4°C (fig. IV-3).

Plusieurs déterminations de α ont été faites pour chaque échantillon à la température de base (-16°C). Des cycles thermiques ont été effectués en refroidissant à partir de -16°C puis en réchauffant à partir de la température minimale atteinte. Les pas imposés à l'échantillon étaient d'environ 5°C , il était laissé un quart d'heure à l'échantillon pour se stabiliser avant de faire les mesures.

Les résultats reproduits fig. IV-6 et IV-7 concernant l'échantillon TAM3. L'état initial est un solide transparent sans inclusion "stabilisé" à -15°C . Les points correspondant au refroidissement (-16 à -55°C) et au réchauffement qui lui a succédé (-50 à -12°C) au cours d'un même cycle sont représentés sur la figure IV-6. La figure IV-7 est un agrandissement de la courbe de réchauffement précédente et comporte aussi les points relevés au réchauffement sur le même tube lors d'une autre expérience.

B. Critiques.

Pour que les courbes données aient un sens, un certain nombre de critiques doivent être examinées.

a) évolution du signal dans le temps. Sur l'échantillon TAM1 on a vérifié à différentes températures (-28 ; $-25,5$; $-20,5$; -16°C) que le signal ne tendait pas à disparaître au cours du temps ; l'étude s'est étendue sur au moins une semaine à chaque température, le stockage se faisait en dehors du spectromètre à la température de la mesure. Le diagramme IV-8 rend compte de ces résultats.

b) influence de la pureté de l'échantillon. Une série de trois échantillons TAM2, 3, 4 a été préparée de la façon la plus voisine possible. Sur la figure IV-9 on a porté α mesuré à -16°C en fonction de la température de fusion de chaque échantillon. Une corrélation semble lier TAM2, 3 et 4, par contre TAM1, d'origine différente, s'écarte de ce lot d'échantillons comme déjà l'indiquait la forme des pics (fig. IV-4 et IV-5).

c) influence du mode de cristallisation de l'échantillon. Lorsque la cristallisation s'effectue lentement à partir du fond du tube le nombre des molécules est plus faible que lorsque tout l'échantillon est immergé dans le bain où il doit cristalliser. Le spectre est mieux découpé lorsque la cristallisation est lente ou lorsque le produit a effectué un séjour long à -16°C .

d) choix de la région explorée par le spectroscope. Avec des échantillons cristallisés à partir du fond on peut se demander si α ne va pas être une fonction de la distance qui sépare le fond du tube de la zone explorée par le spectroscope. A -16°C , à partir de l'enfoncement maximal du tube dans la sonde, il n'apparaît pas d'écart régulier lorsqu'on remonte le tube. Le solide étudié dans les conditions standards paraît identique au solide formé au fond du tube où la cristallisation a commencé. Le tube contient d'ailleurs relativement peu de substance de manière à ne pas placer de solide en dehors de la zone thermostatée.

e) effet de saturation. Une détermination de α a été faite avec différentes valeurs de l'intensité du champ radio fréquence. Dans les conditions suivantes :

- 16°C champ de 0,01 ; 0,03 ; 0,05 mG
- 45°C champ de 0,02 ; 0,03 ; 0,05 mG

les écarts entre les résultats sont de l'ordre de 10% sans caractère d'évolution continue. L'étude du signal de la référence en fonction de la température, à champ constant, montre qu'il n'est pas affecté par la saturation. Le champ choisi pour les études a été fixé à 0,03 mG.

f) conclusion. Il résulte de ceci que la comparaison des valeurs de α pour deux échantillons différents ou pour un même échantillon à deux époques très différentes ou ayant été refondu, peut se révéler très décevante. Par contre l'étude d'un échantillon en fonction de la température garde un sens si l'échantillon n'est pas déplacé et s'il peut atteindre un équilibre thermique avant chaque mesure. La question de savoir s'il a aussi atteint l'équilibre thermodynamique reste entière.

C. Essai de représentation des résultats.

La raie très fine, signalée à partir de l'étude en large bande, correspond à des molécules en état de diffusion quasi - liquide. Quatre origines sont envisagées pour rendre compte de cette diffusion :

a) les molécules détectées appartiennent à un corps étranger en faible concentration.

b) les impuretés entraînent jusqu'à la température d'eutexie la présence d'une phase liquide.

c) une certaine quantité d'alcool liquide subsiste, indépendamment des impuretés, à l'intérieur des cristaux sous forme d'inclusions ou en surface.

d) il existe dans le solide une certaine forme de diffusion liée ou non à la proximité du point de fusion.

Il est possible de caractériser quantitativement l'influence de certaines de ces hypothèses et de les confronter ainsi aux données expérimentales.

1) Détection éventuelle de molécules étrangères.

Cette hypothèse trouve son origine dans les travaux de RMN du solide où on ne peut pas caractériser le produit détecté, on admet qu'il s'agit d'un solvant de recristallisation ou d'eau (91, 92). Mais déjà DUNELL (93) observant une raie centrale fine dans le spectre de résonance du fluor de CF_3COOH laisse à penser que le rôle des impuretés est plus complexe que celui d'une simple présence. Dans notre cas, la pureté est estimée à 99,8 % et le spectre est bien celui de l'alcool teramylique.

2) Phase liquide en équilibre avec les cristaux d'alcools purs.

L'étude quantitative de cette hypothèse nécessite la connaissance du diagramme d'équilibre impuretés - corps principal. Dans le cas d'une seule impureté soluble dans le liquide, insoluble dans le solide, le diagramme présente l'aspect indiqué sur le schéma ci-contre. Le calcul de la proportion α de molécules d'alcool dans la phase liquide à la température T par rapport au nombre total de molécules d'alcool a été effectué d'abord en assimilant la courbe à sa tangente puis à partir d'une équation moins approchée.

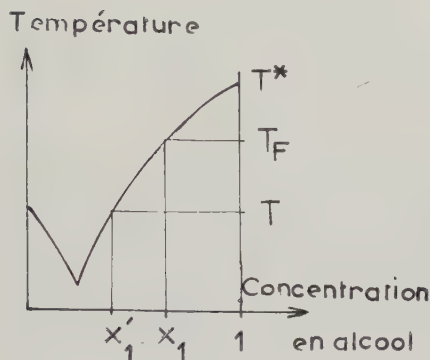
Nous noterons :

x_1 la concentration en alcool du liquide étudié

T_F la température de cristallisation commençante de ce liquide

T^* la température de cristallisation de l'alcool pur

x'_1 la concentration en alcool du liquide en équilibre avec le solide à la température T .



A la température T , le liquide est présent dans la proportion $(1 - x_1)/(1 - x'_1)$.

La proportion des molécules du corps 1 encore présentes à l'état liquide à la température T est donc :

$$\alpha = x'_1 (1 - x_1) / (x_1 (1 - x'_1))$$

La loi de Raoult s'écrit :

$x'_1 = 1 - k (T^* - T)$, où k est la constante cryoscopique de l'alcool qui ne dépend pas de la nature de l'impureté s'il

n'y a ni association ni dissociation de celle-ci. On tire alors :

$$(c) \quad \alpha = \frac{1 - k (T^* - T)}{T^* - T} \cdot \frac{T^* - T_F}{1 - k (T^* - T_F)} = A \left(\frac{1}{T^* - T} - k \right)$$

Le calcul thermodynamique conduit, en supposant constantes les chaleurs spécifiques des solides et des liquides, à l'expression suivante (96) :

$$x'_1 = K \exp (-L/RT)$$

avec :

$K = \exp (L/RT^*)$ et L étant la chaleur molaire de fusion du corps 1.

Il vient alors :

$$(d) \quad \alpha = \frac{1 - K \exp(-L/RT_F)}{\exp(-L/RT_F)} \cdot \frac{\exp(-L/RT)}{1 - K \exp(-L/RT)} = \frac{B}{\exp(L/RT) - \exp(L/RT_F)}$$

La présence d'un eutectique se traduirait sur la courbe $\alpha (T)$ par une chute brutale à la température d'eutectie T_E . Les courbes expérimentales indiquent qu'il n'y a pas d'eutectique jusque -55°C .

Les équations (c) et (d) ne font pas intervenir de grandeurs caractéristiques de l'impureté et peuvent donc être utilisées si plusieurs impuretés, sans réaction entre-elles, sont présentes.

La constante A (ou B) est calculable mais il est préférable de la déterminer à partir d'un point expérimental et de vérifier que la valeur de T_F qu'on peut en déduire est compatible avec celle que l'on connaît.

a) Représentation des résultats à partir de la loi de RAOULT. Soit ΔP_r l'écart entre la valeur, mesurée à la température T, d'une grandeur physique P et la valeur qu'elle devrait avoir si l'échantillon était entièrement solide. Dans le cas d'une préfusion à deux phases la courbe $1/\Delta P_r$ vs T est une droite dont la pente est déterminée par la fraction molaire d'impuretés et dont l'extrapolation fournit T^* (94). La détermination des points de fusion par calorimétrie ou depuis peu par RMN (95) repose sur cette extrapolation.

Il n'est pas possible d'obtenir une représentation linéaire (équation (c)) de $1/\alpha$ en fonction de θ ni pour TAM1 ni pour TAM3. Cela ne suffit pas à rejeter l'hypothèse initiale car le domaine de température exploré est trop étendu pour que la loi de RAOULT puisse être jugée valable dans tout le domaine.

b) Représentation des résultats à partir de l'équation (d). Sur la figure IV-6 ont été reportées deux courbes $\alpha(\theta)$ construites à partir de l'équation (d) et des données suivantes :

$L = 1066$ cal/mole (valeur moyenne des données de la littérature).

$\theta^* = -8^\circ\text{C}$ soit $T_F = 265,16^\circ\text{K}$ (estimée d'après nos valeurs de θ_F).

La courbe (a) passe le point expérimental :

$\theta = -16^\circ\text{C}$, $\alpha = 3,12\%$

on en tire :

$T_F = 264,97^\circ\text{K}$ soit $\theta_F = -8,19^\circ\text{C}$

La courbe (b) passe le point :

$\theta = -50^\circ\text{C}$, $\alpha = 0,27\%$

on en tire :

$$T_F = 264,86^\circ\text{K} \text{ soit } \theta_F = - 8,30^\circ\text{C}$$

Les courbes (a) et (b) fig. IV-6 rendent compte de l'ordre de grandeur du nombre de molécules détectées. On peut admettre une incertitude de l'ordre de 10 % sur les valeurs expérimentales de α . A partir du nombre des molécules détectées au voisinage du point de fusion (courbe a) le calcul prévoit à basse température 50% de molécules de plus que l'expérience .

Le calcul met donc en évidence l'importance que peut avoir la phase liquide en équilibre à chaque température avec l'alcool pur cristallisé mais ne permet pas de représenter parfaitement le phénomène observé à l'aide de cette seule hypothèse.

3) Inclusions de liquide pur.

Cette hypothèse a été envisagée par CLIFFORD (96) dans la glace à -12°C sous forme de liquide interstitiel piégé entre les cristaux lors de leur croissance ou dans des capillaires ou encore présent à la surface des cristaux. Il est difficile de rendre compte quantitativement de cette description mais il semble que les contraintes subies à basse température et les éclatements de cristaux qu'elles entraînent ne devraient pas permettre à ce liquide de retrouver au réchauffement les conditions qui ont pu permettre son existence initiale. Or les valeurs de α observées lors du réchauffement ne sont que peu inférieures à celles observées lors du refroidissement correspondant (fig. IV-6).

4) Auto-diffusion.

Elle peut être décelée par RMN et dans certains cas confrontée aux résultats des mesures de diffusion par la méthode des traceurs (97). L'autodiffusion apparaît soit brutalement avec la transition qui libère la réorientation quasi-isotrope : cyclopentane (98), thiacyclohexane (5) soit progressivement, quelques dizaines de degrés après la transition plastique : cyclohexane (99), succinonitrile (100), bicyclo 2-2-1 heptane (5). SUGA, SUGISAKI et SEKI (78) ont étudié le phénomène dans quelques cristaux plastiques. Ils pensent qu'il existe une corrélation entre l'énergie de fusion et l'énergie d'activation de la diffusion déduite des temps de corrélation calculés à partir des largeurs de raies.

L'alcool amylique tertiaire ne semblant pas

atteindre jusqu'à -30°C de phase où se produise une réorientation isotrope, une diffusion ne peut être envisagée aux basses températures.

Au voisinage du point de fusion, la diffusion peut être due à l'augmentation du nombre de défauts qui peuvent permettre le déplacement des molécules (phénomène de préfusion). UBBELOHDE (94) suggère que ce phénomène peut être représenté par une loi :

$$\Delta P = A \exp (-\epsilon/kT)$$

où ΔP garde la même signification qu'en (2)

ϵ est l'énergie nécessaire à la création d'un défaut.

La figure IV-10 traduit nos résultats dans les coordonnées $\log \alpha$ et $1000/T$ pour l'expérience correspondant à la figure IV-6. On voit qu'il n'est pas possible de rendre compte par ce modèle de préfusion, de l'ensemble des résultats.

5) Superposition de deux phénomènes.

Aucune des quatre hypothèses ne semble rendre compte seule des faits expérimentaux. On peut donc essayer de décrire les observations en faisant intervenir deux mécanismes. Les calculs effectués font prendre conscience de l'importance du rôle que peut jouer la phase liquide due aux impuretés même en aussi faible concentration que $2^{\circ}/_{\infty}$ et à plus de 30°C du point de fusion, aussi une loi du type :

$$\alpha = A e^{-E/RT} + B/(T^* - T)$$

superposant un effet de diffusion et un effet cryoscopique (dont l'expression a été tronquée) a-t-elle été utilisée pour tenter de rendre compte des courbes expérimentales. Après recherche d'un jeu de paramètres approchés à partir de trois points expérimentaux, une optimisation par la méthode des moindres carrés sur les trois variables A , E , B par le procédé de ROSENBROCK (101) ainsi qu'une étude de l'influence du choix de T^* ont été effectuées.

Le tableau IV-1 rassemble ces résultats. La courbe (c) de la figure IV-6 est obtenue à partir des données de ce tableau (TAM3, cas c). L'écart considérable des valeurs A et E obtenues pour TAM1 et TAM3 montre le caractère fictif de cette décomposition. Les valeurs de θ_m déduites du calcul ne sont pas acceptables pour TAM1.

6) Etude approfondie des courbes de réchauffement.

L'examen de la figure IV-7 rend relativement vaine la recherche d'une description quantitative de la courbe $\alpha(\theta)$ tant que d'autres problèmes n'auront pas été résolus.

Les deux courbes totalement indépendantes présentent chacune un méplat dans la région de -40 à -30°C auquel semblent correspondre sur la courbe de refroidissement (fig. IV-6) des points situés au dessus de la "meilleure courbe" expérimentale. Ce fait est à rapprocher des résultats d'ATD (existence d'une transformation de très faible énergie achevée à -15°C) et de l'étude cristallographique (désorientation des axes d'un monocristal au-dessus de -35°C).

Tous ces faits ne permettent pas de préciser les phénomènes physiques, ils appellent à d'autres vérifications par des techniques plus sensibles - notamment mesures des chaleurs spécifiques qui sont inconnues entre -30°C et la fusion - avec des échantillons de pureté parfaite.

7) Conclusion.

Le nombre des molécules d'alcool teramylique détectées dans le solide est sensible à la quantité et à la nature des impuretés présentes. Ces molécules semblent capables de rendre compte des modifications touchant le solide. Bien que son importance puisse s'étendre bien au-delà du domaine qu'on lui accorde habituellement, l'hypothèse simple de phase liquide due aux impuretés n'explique pas seule les effets observés.

III.- ETUDE DE L'ALCOOL BUTYLIQUE TERTIAIRE.

Cette étude a lieu chronologiquement avant celle de l'alcool amylique tertiaire. Un certain nombre de mesures gardaient un caractère qualitatif en raison de l'absence de référence interne. L'étalonnage a été moins précis aussi bien en température que pour l'estimation du nombre de molécules détectées.

Dans un premier temps à partir d'échantillons "purs", on a observé dans le solide un spectre fin correspondant à celui de l'alcool. La figure IV-11 rapporte les résultats d'une telle expérience mais une étude dans le temps montre que le signal tend à disparaître. Une purification

très soignée des échantillons suivants ne permet d'observer un spectre (d'amplitude extrêmement réduite) qu'immédiatement après une cristallisation de l'alcool. Le séjour de l'échantillon à température ambiante (20°C) conduit à un réarrangement et dans bien des cas plus aucune raie n'émerge plus du bruit de fond.

L'existence du réarrangement lent est apparue aussi dans d'autres mesures aussi bien sur les chaleurs spécifiques (102) que dans les études diélectriques ou de dilatométrie. En RMN dans l'étude du stéarate d'éthyle il semble qu'on ait à faire au même phénomène (103). La discussion sur la recristallisation a été menée à propos de l'étude diélectrique. Il n'a pas été possible non plus de retrouver sur les courbes $\alpha(\theta)$ des premières expériences une preuve évidente de l'existence de la transformation qui a lieu à 14°C.

IV.- DISCUSSION.

L'examen de la littérature ne permet pas de trouver d'explication très précise des expériences décrites. En ce qui concerne l'ordre de grandeur du nombre de molécules détectées on retrouve dans certaines glycéricides (80) des résultats tout-à-fait comparables aux nôtres mais il n'a pas été tenu compte jusqu'ici, à notre connaissance, de l'influence réelle de la préfusion à deux phases.

L'importance de cet effet nous a incité à effectuer une série de mesures sur le cyclohexanol où les résultats de SUGA, SUGISAKI et SEKI (78) sont spectaculaires.

L'échantillon utilisé fondait à $24 \pm 0,1^\circ\text{C}$, donc contenant environ 2%/₁₀₀ d'impureté. Il a été difficile de détecter un signal qui, sauf au voisinage immédiat du point de fusion, puisse se comparer à celui de ces auteurs. L'évaluation de la proportion de molécules détectées donne des résultats particulièrement faibles (tableau IV-2). Un second échantillon un peu moins pur donne un spectre plus important.

Nous manquons de données sur les conditions expérimentales qui ont permis l'obtention des spectres de SUGA, SUGISAKI et SEKI mais il nous semble que dans le cas du cyclohexanol une partie au moins du phénomène décrit doit disparaître par purification plus poussée de l'échantillon.

Un autre point de comparaison pour nos résultats pourrait être les travaux de BARR et DUNELL (81) mais leurs expériences très poussées (calculs de seconds moments sur la raie fine) traitent surtout de changements entre phases mésomorphes "waxy" et "neat".

Les mesures effectuées au cours de notre travail appellent donc à une étude plus précise avec des moyens de purification et d'investigation que nous n'avons pu réunir.

Chapitre V

PREVISION THEORIQUE DU CARACTERE DE CRISTAL PLASTIQUE DANS UN SOLIDE MOLECULAIRE.

CRITERES DE GLOBULARITE.

Ayant décrit aussi bien que possible les mouvements qui peuvent affecter une molécule dans un cristal, il est normal d'essayer de rattacher ce comportement à des propriétés de plus en plus caractéristiques de la molécule : forme, symétrie, forces qui la lient à ses voisines.

A partir des mouvements des molécules dans tout réseau cristallin : vibrations autour de leur position d'équilibre et oscillations de torsion, apparaît une compétition possible entre la fusion de rotation et la fusion ordinaire.

C'est donc à partir du modèle de la fusion que vont se développer certains critères de globularité ; celui de HILL (104), de POPLÉ et KARASZ (105, 106).

D'autres auteurs (107) s'intéressent à la réorientation et à la diffusion des molécules dans les liquides, établissent une classification de ceux-ci et retrouvent les caractères plastiques ou non des solides dans un bon nombre de cas.

La comparaison de l'énergie des forces entre dipôles et de l'énergie thermique a été utilisée par DAVIES (108) pour $(\text{CH}_3)_3\text{C-CN}$ et HF .

Sans se préoccuper de modèle théorique, SMYTH (109) caractérise le comportement des dérivés substitués du néo-pentane à partir d'un facteur d'asymétrie lié à l'encombrement des substituants.

Rappelons enfin le critère de TIMMERMANS (3) où les composés globulaires sont définis comme possédant une entropie de fusion faible, inférieure à 5 ue.

Chacun de ces critères a été appliqué à un

certain nombre de composés polaires ou non mais il semble intéressant d'examiner leur comportement vis à vis des corps associés comme les alcools ou les thiols.

I.- LE CRITERE DE TIMMERMANS.

La comparaison des entropies de fusion des alcools normaux et des alcools tertiaires de la série montre un écart considérable de 6 à 8 ue entre composés homologues (fig. V-1). En ajoutant l'entropie de la transition à 146°K pour l'alcool teramylique (3,2 ue) il reste une différence importante :

$$S_F(\text{pentanol normal}) - (S_F + S_{Tr})_{TAmOH} = 4,7 \text{ ue}$$

Une loi d'alternance semble exister dans chacune des familles, les incréments d'entropie par groupe - CH₂ - supplémentaire étant voisins.

Pourtant parmi les petites molécules présentant des liaisons intermoléculaires mais dont le caractère globulaire est indéniable, l'entropie de fusion prend des valeurs encore bien plus faibles :

- cyclohexanol : 1,3 ue (3)
- cyclopentanol : 1,43 ue (110)
- terbutyl-thiol : 2,16 ue (111)
- teramyl-thiol : 0,86 ue (112)

Ces valeurs sont même inférieures à l'entropie de translation $\frac{3R}{2}$. On pense dans ce cas (113) que, d'une part le désordre est tel que les molécules peuvent diffuser dans le solide et que, d'autre part un certain ordre est conservé dans le liquide près du point de fusion.

Le méthanol constitue un terme de comparaison pour le comportement des corps associés. Malgré son entropie de fusion faible (4,38 ue), il ne semble pas qu'il y ait de réorientation quasi-isotrope dans le solide. TAUER et LIPSCOMB (114) décrivent la phase I proche du point de fusion comme une phase où les molécules peuvent appartenir à l'un ou à l'autre de deux réseaux dont la forme cristalline observée serait la moyenne statistique.

La comparaison de l'entropie du liquide avec

celles d'autres petites molécules contenant un groupe méthyle (115) fait ressortir, pour le méthanol une valeur plus faible que pour toutes les autres molécules, suggérant que la faible entropie de fusion soit due plutôt à un ordre imposé par les liaisons hydrogène dans le liquide qu'à un caractère plastique du solide.

Le même raisonnement semble valable pour tous les alcools et en particulier pour ceux qui ont été étudiés ici. Leur étude, à l'état liquide, par rayons X (116) montre bien l'existence de cet ordre. Il faudrait donc comparer l'ordre dans les alcools linéaires et les alcools tertiaires pour expliquer l'entropie de fusion de ces derniers.

Le critère de TIMMERMANS est donc vérifié par les molécules donnant des phases plastiques, l'entropie de fusion est alors extrêmement faible, alors que les alcools tertiaires et le méthanol, malgré leur entropie de fusion réduite voire même inférieure à 5 ue, ne donnent pas de véritables phases plastiques.

II.- CONSIDERATIONS DE FORME.

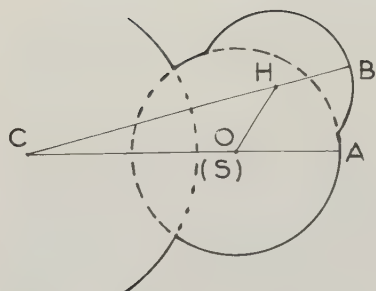
SMYTH (109) étudiant les molécules quasi-sphériques $X_3 \supseteq C - Y$ et $X_2 \supseteq C \leq Y_2$; avec $X, Y = CH_3, F, Cl, Br, I, NO_2$, caractérise l'influence de la forme par un rapport d'asymétrie r .

r = rapport des distances du carbone central à l'extrémité de l'enveloppe de VAN der WAALS des substituants X et Y .

Il considère que :

- si $r > 1,29$ il ne peut y avoir rotation isotrope dans le solide (classe I)
- si $r < 1,09$ il y a rotation isotrope à l'état solide (classe II). Une valeur de 1,20 permet une rotation très empêchée.

Le calcul de r pour l'alcool terbutylique et le terbutylthiol peut être conduit, soit en faisant abstraction du proton lié à O ou S, soit en prenant la distance maximale du carbone à la sphère VAN der WAALS du proton ; c'est-à-dire soit à partir de CA soit à partir de CB.



Avec les données de BEYNON (117) sur l'alcool terbutylique on a

$$\widehat{\text{C-O-H}} = 110^\circ$$

$$\text{C-O} = 1,43 \text{ \AA}$$

$$\text{O-H} = 0,96 \text{ \AA}$$

Les autres données sont dues à PAULING (118)

$$\text{rayon VAN der WAALS de H} = 1,2 \text{ \AA}$$

$$\text{rayon VAN der WAALS de O} = 1,40 \text{ \AA}$$

C-CH_3 est égal à $1,54 \text{ \AA}$ et le rayon VAN der WAALS du pseudo-atome CH_3 est $2,0 \text{ \AA}$

$$\text{il vient alors } \frac{3,54}{\text{CB}} \leq r \leq \frac{3,54}{\text{CA}}$$

$$\text{soit } 1,11 \leq r \leq 1,27$$

Pour le terbutyl-thiol avec les données de Mc CULLOUGH (111)

$$\text{il vient } 1,03 \leq r \leq 1,04$$

et avec celles que SCOTT (112) utilise

$$\text{il vient } 1,01 \leq r \leq 1,035$$

Un calcul analogue à partir des données de PAULING (118) donne pour le triméthyl-acétonitrile $(\text{CH}_3)_3 \text{C-C N}$: $r = 1,045$.

Si le terbutyl-thiol est vraiment très proche des composés sphériques au sens de SMYTH, le terbutanol ferait déjà partie de ceux dont la rotation serait très gênée, la différence d'intensité des liaisons intermoléculaires jouant encore en défaveur de l'alcool.

Le comportement non plastique du dérivé cyané semble dû aux forces du type dipôle-dipôle selon le calcul de DAVIES donné ci-dessous.

III.- CONSIDERATIONS ENERGETIQUES.

L'idée développée par DAVIES (108) est de comparer les énergies d'interaction dipôle-dipôle dans la phase rigide à l'énergie cinétique kT . Il montre qu'à la température de transition l'énergie cinétique kT approche ou dépasse

l'énergie dipole-dipole μ^2/d^3 et qu'ainsi la température de transition est déterminée par les considérations d'énergie électrostatique. Dans le cas de $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}.\text{N}$ l'énergie cinétique de la température de fusion est encore inférieure à μ^2/d^3 et donc la fusion a lieu avant que la réorientation ait pu avoir lieu. De même s'expliquerait l'absence de rotation pour HF alors qu'elle est permise dans HCl, HBr, HI.

Le même calcul a été appliqué à la série de corps utilisés par KRISHNAJI et MANSINGH (107) ainsi qu'à une série d'alcools et de thiols (Tableaux V-1, V-2, V-3).

On assimile les molécules à des sphères de diamètre de VAN der WAALS égal à d et où les dipôles μ sont localisés au centre.

La valeur de d est déduite du volume molaire en supposant un arrangement des sphères en réseau cubique à faces centrées. En calculant le rapport $t = (\mu^2/d^3) \cdot (1/kT_F)$ on minimise le rapport cherché à savoir $(\mu^2/d^3) \cdot (1/kT_T)$ où T_F et T_T sont les températures de fusion et de transition si elles existent.

Les composés qui ne présentent pas de phase plastique devraient donc être caractérisés par $t > 1$. Dans la liste des corps des tableaux V-1 et V-2 on remarque une très grande dispersion des valeurs de t aussi bien dans les corps présentant une phase plastique que dans ceux qui n'en présentent pas. Toutes les valeurs obtenues sont inférieures à 1 sauf quatre où l'on trouve deux corps avec phase plastique et deux qui n'en présentent pas.

Le calcul est certes critiquable d'une part à cause du choix de d , d'autre part en raison de la seule prise en considération de l'énergie électrostatique (119) ; à propos du chlorure de tertiobutyle LASSIER et BROT (119) ont montré que l'énergie de transition entre les phases II et III, soit 1,4Kcal/mole était due, pour des parts voisines, à la variation de l'énergie électrostatique (0,8Kcal/mole) et à la variation de l'énergie de cohésion de LONDON (0,6Kcal/mole). L'application numérique que nous avons faite reste homogène et montre que les molécules des deux classes peuvent donner des résultats du même ordre.

L'application de ce calcul aux alcools et thiols, tableau V-3, ne permet pas non plus de distinguer les corps qui donnent réellement une phase plastique.

La considération de l'énergie électrostatique ne suffit donc pas, sauf cas particuliers, à expliquer la présence ou l'absence de phase plastique.

IV.- CRITERE DE HILL (104).

Dans un liquide polaire où existe un phénomène de relaxation caractérisé par un temps τ , on définit un coefficient de frottement interne lié à la viscosité "microscopique" $\zeta = 2kT\tau$. Dans le cadre de la théorie de DEBYE on a $\zeta = 8\pi\eta a^3$.

Si on considère que la viscosité du liquide est due à l'étape élémentaire - pour deux molécules - de la solidification (théorie d'ANDRADE) on peut aussi considérer que le facteur de frottement interne est lié à l'acte élémentaire du blocage des mouvements de rotation. Si les deux événements fixation en position et en orientation ont lieu simultanément les grandeurs ζ et η doivent être liées. Or dans un grand nombre de liquides, l'équation de BAUSCHINSKI $\eta = A/(v - b)$ permet de relier la viscosité au volume spécifique v . A et b sont des constantes pour un corps donné. HILL écrit de la même manière : $\zeta = A'/(v - b')$ ou b' est alors le volume minimum qui peut permettre une rotation.

Dans les corps non globulaires il faut réaliser simultanément une viscosité et un frottement interne infinis lorsqu'on se rapproche du point de cristallisation ; il vient donc à la température T_F : $v = b$ et $v = b'$ d'où $b = b'$.

Dans un corps globulaire la viscosité devient infinie alors que la réorientation peut encore avoir lieu donc $b < b'$.

Le critère de HILL s'applique aux valeurs de b et b' déduites de l'étude du liquide grâce aux courbes $1/\zeta$ et $1/\eta$ VS v ; on calcule ensuite $100(b' - b)/b$. Si ce rapport est supérieur à 10 il y aura rotation "libre" dans le solide (classe II) ; s'il est nul il n'y aura pas de phase plastique (classe I) ; s'il vaut de 3 à 6 cela indiquera une rotation limitée des dipôles.

La mise en oeuvre de ce critère nécessite des mesures délicates et ne permet pas d'obtenir une grande précision ainsi qu'il apparaît dans les tableaux V-1 et V-2 où les valeurs sont soit de KRISHNAJI (107) soit de HILL. Faute de données suffisantes nous ne l'avons pas appliqué au cas des alcools.

V.- CRITERE DE KRISHNAJI et MANSINGH (107).

Cherchant aussi à établir une relation entre la viscosité et les temps de relaxation ces auteurs partent des formules :

$$\eta = \frac{hN}{v} \exp(\Delta F_{\eta}/RT)$$

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp(\Delta F_{\varepsilon}/RT)$$

avec $\Delta F_{\eta} = \Delta H_{\eta} - T\Delta S_{\eta}$ et $\Delta F_{\varepsilon} = \Delta H_{\varepsilon} - T\Delta S_{\varepsilon}$

ils arrivent à l'expression suivante :

$$\tau = \frac{B}{T} \eta^x \quad \text{où} \quad x = \Delta H_{\varepsilon} / \Delta H_{\eta}$$

en admettant que v , le volume spécifique, ne varie pas avec la température et que les termes ΔS sont constants.

Cette expression est assez voisine de celle de HIGASI (120) :

$$\tau = A\eta^y$$

La classification repose sur les valeurs de x :

$x < 0,45$ les substances appartiennent à la classe II, il y a rotation,

$x > 0,55$ les substances appartiennent à la classe I, pas de rotation,

pour $0,45 < x < 0,55$ on trouve des composés des deux classes.

Beaucoup de résultats de la littérature sont exprimés à partir de l'équation : $\tau = \tau_0 \exp(-E_{\tau}^{\#}/RT)$. Si on appelle y le rapport $E_{\tau}^{\#}/E_{\eta}^{\#}$ on retrouve l'expression de HIGASI.

En fait une loi ne représente pas moins bien les points expérimentaux que l'autre (121) et $E_{\tau}^{\#}$ est assez voisin de $-\Delta H_{\tau}$. Supposons par exemple un produit pour lequel $E_{\tau}^{\#} = 4$ Kcal/mole, déterminé à partir de mesures entre 200°K et 300°K - ce cas est à peu près celui du méthanol - on pourra par les points extrêmes de la courbe $\log T\tau$ vs $1/T$ faire passer une droite dont la pente sera :

$$-\Delta H_c = E_{\tau}^{\#} + 4,58 \frac{\log(300/200)}{\frac{1}{200} - \frac{1}{300}}$$

soit $-\Delta H_c = E_{\tau}^{\#} + 0,5 \text{ Kcal/mole.}$

$-\Delta H_c$ dépassera donc $E_{\tau}^{\#}$ de moins de 15%.

Les résultats obtenus (tableau V 3) conduisent à des rapports $E_{\tau}^{\#}/E_{\tau}^{\#}$ compris entre 1 (cyclohexanol) et 2,6 (2-butanol) c'est-à-dire que le critère ne permet pas d'identifier les alcools présentant des phases plastiques.

Il est certain qu'une cause du caractère inadéquat de ce critère est le choix de $E_{\tau}^{\#}$. Les alcools présentent en général un large domaine de relaxation donnant un diagramme de COLE et COLE semicirculaire mais qui est attribué à la durée de vie des liaisons intermoléculaires. La relaxation due à la réorientation donne un domaine, le troisième, situé en plus hautes fréquences et caché par les premiers. Les valeurs de $E_{\tau}^{\#}$ données sont bien souvent celles du domaine principal et ne devraient pas, par conséquent, être utilisées dans le calcul de γ .

VI.- THEORIE DE LA FUSION DE POPLÉ ET KARASZ (105, 106). ETUDES DE SMITH (6, 77).

Une interprétation prometteuse des phénomènes de fusion de translation et de fusion de rotation est due à POPLÉ et KARASZ (105, 106). Considérant que le mouvement élémentaire d'une molécule dans le solide peut être soit un changement d'orientation de l'une ou l'autre des deux directions possibles, soit un saut dans un site voisin appartenant à un second réseau équivalent au premier, ils définissent le paramètre ν qui représente le rapport des hauteurs des barrières de potentiel pour la rotation d'une molécule et pour sa diffusion dans un site interstitiel.

Sous pression nulle la théorie prévoit l'existence d'une fusion de rotation distincte de la fusion de translation lorsque : $\nu < 0,325$. Si $\nu < 0,17$ la transition est du second ordre. L'effet de la pression est, entre autres, de pouvoir permettre des transitions de rotation pour des valeurs de ν légèrement supérieures à 0,325.

Le calcul montre que les entropies de fusion des corps globulaires sont comprises entre 3,5 ue ($v = 0$) et 2,5 ue ($v = 0,325$) alors que celles des corps normaux sont supérieures à 5 ue ($v > 0,325$). De même les changements de volume $\Delta v/v^*$, où v^* est le volume juste en dessous de la transition, peuvent être calculés. Dans les corps donnant des phases plastiques, $\Delta v/v^*$ est compris entre 15 % ($v = 0$) et 9 % ($v = 0,325$) ; dans les autres ($v > 0,325$) il vient $\Delta v/v^* > 17$ %. Dans le diagramme ΔS_m vs T/T_b fig. 9 réf. (106), tous les points correspondants à nos alcools sont en dehors de la région des corps qui présentent une rotation à l'état solide.

Cette théorie donne une bonne image du phénomène mais ne prétend pas encore donner une représentation quantitative.

SMITH (6, 77) essaie de relier un paramètre expérimental Γ au paramètre v . A partir des mesures de temps de relaxation RMN et de l'étude de la diffusion dans les solides il obtient les énergies d'activation ΔE_{rot} et ΔE_{diff} , et trace des courbes théoriques T_F et T_{Tr} vs Γ après avoir supposé une relation de proportionnalité entre Γ et v dont le coefficient est déterminé à partir de ces deux valeurs pour $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

Il rend ainsi bien compte des résultats sur un certain nombre de composés globulaires mais le phosphore et le pentaerythritol s'éloignent des courbes théoriques.

Les liaisons hydrogène seraient responsables du comportement anormal de l'alcool. On retrouve donc le fait que les alcools s'accordent mal avec les différents critères de globularité.

Il serait sans doute souhaitable dans le cadre de la théorie de POPLÉ-KARASZ de trouver une corrélation plus précise entre le paramètre v et les paramètres expérimentaux.

VII.- CONCLUSION.

Un certain nombre de corrélations sont établies entre les diverses propriétés physiques et le caractère de cristal plastique.

Les théories actuelles de la fusion, si elles peuvent expliquer l'apparition de la fusion de rotation dans certains corps, ne permettent pas encore d'aborder les cas où les liaisons moléculaires sont puissantes. Tous les critères de globularité sont sujets à caution lorsqu'il s'agit de corps associés soit que la relaxation diélectrique des liquides comporte plusieurs domaines ou une distribution de temps de relaxation soit que l'entropie du liquide garde une valeur faible en raison des associations.

Une clarification proposée par SMITH (6) dans la terminologie employée serait d'appeler "cristaux plastiques" uniquement les corps où une diffusion a été mise en évidence expérimentalement par exemple par les mesures de RMN, de permittivité ou de plasticité.

Chapitre VI

DISCUSSION GENERALE DES RESULTATS

Examinons d'abord pour chaque alcool étudié l'ensemble des résultats nouveaux obtenus à l'occasion de cette étude puis nous verrons quelles conclusions générales peuvent être proposées.

I.- ALCOOL BUTYLIQUE TERTIAIRE.

Les différentes phases que peut présenter cet alcool ne sont pas toutes bien connues mais les deux phases les plus courantes peuvent être maintenant décrites.

Dans la phase II, stable en dessous de 13°C, les groupes CH₃ puis le radical tertibutyle acquièrent la possibilité d'effectuer des réorientations autour des axes C-C et C-O respectivement.

Dans la phase I, au dessus de 13°C, un mouvement plus général s'établit progressivement en RMN sans qu'apparaisse de mouvement de diffusion dans le solide. En ce sens la fusion semble intervenir avant que le cristal I ne soit "plastique".

La transformation II→I, si elle s'accompagne d'un changement de volume notable ne semble pas entraîner, du point de vue diélectrique, de variation de la polarisation statique. Les mesures de permittivité statique traduisent l'existence d'une préfusion sensible à partir de + 20°C.

L'amplitude du phénomène de dispersion diélectrique observé dans ce domaine de température diminue en fonction du temps, à température constante, traduisant, semble-t-il, la superposition de deux phénomènes opposés :

- élimination d'un certain type de centres de défauts

- création, soit liée aux impuretés soit d'origine thermique quand on s'approche du point de fusion, d'autres centres où se produit un phénomène de relaxation.

L'alcool butylique tertiaire ne semble pas conduire à une phase plastique. La dispersion observée n'est pas spécifique des mouvements des molécules dans le réseau cristallin.

II.- ALCOOL AMYLIQUE TERTIAIRE.

L'apparition de mouvements des groupes CH_3 et C_2H_5 se manifeste nettement en RMN. La transformation thermodynamique signalée à basse température semble correspondre à la libération du mouvement de type "manivelle" du groupe C_2H_5 . Une diffusion apparaît dans le solide dès -50°C , pour laquelle la nature et la quantité des impuretés présentes jouent un grand rôle.

L'amplitude du signal de haute résolution n'est pas, comme dans le cas du pic fin du méthanol, constante en fonction de la température, ce qui implique que les phénomènes soient différents.

L'observation d'un pic endothermique en ATD vers -15°C , une mobilité des axes cristallographiques d'un monocristal au dessus de -35°C , une anomalie sur la courbe du nombre de molécules en diffusion en RMN, sont trois faits qui semblent converger vers l'existence d'une modification dans le cristal avant la fusion.

L'affirmation antérieure d'une symétrie cubique pour le cristal entre -13°C et la fusion doit être reconsidérée, le monocristal ayant été trouvé biaxe dans ce domaine.

Un domaine de dispersion diélectrique a aussi été longtemps observé dans le solide, sa fréquence critique se situe sur le prolongement de la courbe représentant la fréquence critique du premier domaine du liquide en fonction de la température. Ce domaine semble dû à la présence de traces d'impuretés.

Bien qu'on ne connaisse pas suffisamment le comportement de l'alcool amylique tertiaire au voisinage immédiat du point de fusion, il semble bien que l'obtention d'une phase plastique soit peu probable.

Une étude thermodynamique précise de cet alcool serait maintenant du plus grand intérêt de même que l'étude RMN aux températures supérieures à -50°C avec des échantillons de pureté ultime.

III.- 3 - METHYL - 3 - PENTANOL.

L'examen de l'entropie de fusion, l'absence de transformation dans le solide, permettent d'exclure tout caractère plastique dans ce composé.

Nos résultats ont mis en évidence une dispersion diélectrique dans le liquide conduisant à des diagrammes de COLE et COLE très déformés. Par contre aucune dispersion n'est présente dans le solide entre 30Hz et 3GHz. Nous avons aussi été conduits à proposer d'autres valeurs de la perméabilité statique du solide et du liquide que celles qui étaient connues jusqu'alors.

IV.- 3 - ETHYL - 3 - PENTANOL.

Nos résultats ne conduisent pas à prévoir l'existence d'une phase plastique dans ce corps. Ils s'accordent bien avec ceux de RACZY et de MORIAMEZ et ALAB pour réfuter le comportement initialement proposé concernant une augmentation de la permittivité statique lors de la cristallisation. Aucune dispersion diélectrique n'est observée dans nos mesures sur le solide, la permittivité statique étant très proche du carré de l'indice de réfraction.

V.- CONCLUSIONS GENERALES.

Ce travail, qui avait pour but initial de rechercher les phases plastiques dans les alcools tertiaires solides, a révélé l'absence de telles phases dans les quatre alcools étudiés, et ceci, bien que deux d'entre eux aient pu être considérés comme globulaires. Ce fait nous paraît devoir être lié à l'existence de liaisons hydrogène dans ces solides, lesquelles, ou bien empêchent définitivement toute réorientation moléculaire ou bien imposent des conditions beaucoup plus strictes pour que cette réorientation puisse se faire. En particulier, il nous semble nécessaire dans le critère de TIMMERMANS, de tenir compte de

l'ordre que les liaisons hydrogène font subsister dans la phase liquide ; c'est-à-dire d'abaisser la borne supérieure de l'entropie de fusion intervenant dans ce critère.

Les phénomènes traduisant l'existence de molécules ou de groupes de molécules douées d'une très grande liberté de réorientation ne s'observent qu'au voisinage du point de fusion (domaine de préfusion) et sont attribués à l'influence d'impuretés dont le mode d'action nous paraît dépasser largement celui d'une simple présence conduisant à la coexistence d'une phase liquide et d'une phase solide.

Ces recherches, qui en outre nous ont conduits à préciser un certain nombre de points (changement de phase de l'alcool butylique tertiaire, entropie de fusion des 3-Méthyl- et 3-Ethyl-3-Pentanol) ou à corriger certaines données de la littérature (point de fusion, structure cristalline de l'alcool amylique tertiaire, permittivité statique des DEMC et TEC) nous permettent d'insister sur le caractère très particulier des solides moléculaires comportant des liaisons hydrogène. En particulier, le rôle des impuretés apparaît important et en complique considérablement l'étude. Ce rôle nous paraît avoir été sous-estimé par le passé, ainsi l'existence d'un spectre RMN de haute résolution dans le cyclohexanol solide semble dû aux impuretés présentes.

Ce travail nous incite à réviser notre représentation des alcools solides et peut-être de tous les solides présentant de nombreuses liaisons hydrogène. Les critères de globularité, délicats à appliquer sur les corps non associés, se révèlent totalement inapplicables à l'étude des corps très associés.

Dans ces cristaux l'unité structurale serait, non plus la molécule individuelle mais, un ensemble de molécules liées (chaîne ou autres motifs bi ou tridimensionnels). Des phénomènes importants seraient alors liés à la rupture de ces édifices en certains points, soit par suite de l'agitation thermique (préfusion) soit également par la substitution d'une molécule participant au motif par une autre qui n'y participe pas et dont l'effet perturbateur pourrait se répercuter relativement loin (rôle des impuretés).

Un champ d'investigation très vaste reste ouvert. Une délicate expérimentation pourrait être entreprise pour préciser davantage ce rôle des impuretés. D'autre part, des études structurales de ces cristaux par diffraction des rayons X, en particulier, nous paraissent indispensables pour

préciser la nature des édifices concevables.

Notre travail souligne la nécessité d'une confrontation des résultats de nombreuses techniques ce qui rend ces recherches très difficiles pour un chercheur isolé. Il semble aussi avoir permis de mieux poser ces problèmes et d'en mesurer l'ampleur vis-à-vis de laquelle son apport peut apparaître comme modeste. Nous espérons qu'il constitue cependant un premier pas dans l'exploration de ce nouveau et vaste domaine.

Annexe

PURIFICATION DES ALCOOLS UTILISES CONSTANTES PHYSIQUES

I.- ALCOOL BUTYLIQUE TERTIAIRE.

Les produits de départ dont nous disposions étaient les suivants :

"Prolabo"	qualité "pur"
"Fluka"	qualité "puriss"
"Merck"	qualité "pour chromatographie"

Un premier stock d'alcool -TBuOH 1- a été obtenu en procédant à une distillation sous pression ordinaire du produit "Prolabo", suivie d'une purification par fusion de zone dans un appareil de la firme "D.A.M.". Le transfert dans un ballon relié à une installation de vide se fait par sublimation après élimination de la tête (en raison d'un bref contact avec l'atmosphère au moment du raccordement à l'installation de vide) et de la queue (où se sont concentrées les impuretés). Les prélèvements destinés aux expériences de dilatométrie d'ATD, de RMN en haute résolution, clichés de rayons X en tube de LINDEMAN, ont été effectués uniquement par sublimation sous vide. Dans un tube de RMN immergé dans un thermostat de grande dimension, il reste environ 1/4 de solide à $25,69 \pm 0,01^{\circ}\text{C}$ et quelques cristaux à $25,75^{\circ}\text{C}$. D'après la détermination du point de fusion par OETTING (13), soit $25,81^{\circ}\text{C}$, notre échantillon semble contenir environ 1 °/oo d'impuretés.

Le produit noté TBuOH 2 était destiné plutôt aux mesures diélectriques. Après distillation, l'alcool était recueilli dans un ballon où on procédait à une première cristallisation à $24,5^{\circ}\text{C}$, éliminant par un robinet latéral la phase liquide. Une seconde cristallisation est effectuée à 25°C avec, à nouveau, élimination du liquide. Le produit est dégazé par fusions et congélations sous vide ; les prélève-

ments se font par pipetage de l'alcool fondu.

Dans certains cas, mesures au dipolmètre en particulier, l'alcool distillé est placé sur tamis moléculaire 4 Å, la teneur en eau reste alors très réduite. L'alcool destiné à la RMN large bande a été prélevé par sublimation à partir de l'alcool stocké sur tamis.

L'eau a été dosée dans un certain nombre de circonstances par la méthode de Karl FISCHER (122) ; les résultats obtenus, rassemblés dans le tableau A-1, n'ont qu'une valeur indicative.

Il n'apparaît pas de traces d'impuretés dans les spectres RMN mais dans les spectres ultra-violet du produit commercial "Merck" on observe une bande d'absorption située à 280 mμ de longueur d'onde, correspondant vraisemblablement à une cétone, et une bande à 235 mμ provenant d'une autre impureté qui pourrait bien être une cétone éthylénique comme dans le cas du DEMC. Les mesures d'indice effectuées avant et après certaines expériences ne font pas apparaître d'écarts marqués.

Dans le tableau A-2 sont rassemblés les résultats de la mesure de certaines grandeurs physiques obtenus sur nos échantillons, comparés à ceux de la littérature.

II. - ALCOOL AMYLIQUE TERTIAIRE.

La principale source a été l'alcool "Prolabo" qualité "pur". Pour certains contrôles, un alcool "Fluka" "purum" a été utilisé.

La purification de l'alcool "Prolabo" se fait par distillation fractionnée sur tamis 4 Å ou mieux, sur sodium et sous atmosphère d'azote. La conservation se fait en général sur tamis 4 Å et les prélèvements par pipetage. Un dégazage par fusions et cristallisations sous vide intervient dans le cas des remplissages du dilatomètre et du tube RMN (TAM 1). Les autres échantillons destinés à la RMN ont été prélevés soit dès la fin de la distillation (TAM 3), soit après 24 heures (TAM 2). Le scellement de l'échantillon TAM 4 qui devait être identique à TAM 3, a eu lieu dans de moins bonnes conditions.

Les points de fusion finissante de ces échan-

tillons ainsi que les études cryoscopiques sont reportés dans le tableau A-3.

Le dosage de l'eau donne des résultats variables selon le traitement subi, allant de 1 à 4 ‰ de titre molaire en eau pour des produits stockés sur tamis, jusqu'à 2 et 4,3 ‰ après une série de mesures. La qualité TAM 1 contient au départ 0,3 ‰ d'eau.

L'étude spectroscopique décèle, aussi bien en IR qu'en UV, la présence d'une cétone dans le produit "Fluka purum", en concentration estimée à 1 ‰ molaire. Celle-ci disparaît après distillation. Le contrôle par spectroscopie ultraviolette de l'alcool distillé lentement sur sodium et sous azote garantit la pureté de celui-ci.

La chromatographie en phase gazeuse, avec une colonne de silicone "SE 30" sur "chromosorb W", permet de déceler dans un alcool conservé sur tamis (TAM 1), une impureté correspondant à environ 0,8 % alors que pour un alcool fraîchement distillé (TAM 2 ou 3) aucun autre pic que celui de l'alcool n'est observé.

Le point de fusion est supérieur à $-8,15^{\circ}\text{C}$. Il nous semble d'après les résultats de RMN haute résolution sur TAM 2,3,4, qu'il devrait se situer en dessous de $-7,95^{\circ}\text{C}$. L'échantillon TAM 3 contiendrait donc moins de 2 ‰ molaire d'impuretés.

Le tableau A-4 rassemble les constantes physiques observées sur l'alcool amylique tertiaire.

III.- 3-METHYL-3-PENTANOL.

Les études ont été faites sur un produit "Koch Light" qualité "pur" placé sur tamis 4 Å. Les mesures diélectriques ont été contrôlées avec un échantillon d'origine "Fluka purum".

Une étude effectuée par THOMAS (124) avait montré qu'aussi bien les corps préparés à partir de l'éthyl-méthyl-cétone que de l'acétate d'éthyle, présentent une bande d'absorption UV située à 235 mμ attribuée dans le premier cas à une cétone éthylénique.

Aucune bande d'absorption n'a été observée sur

les alcools commerciaux dans le domaine 220-340 m μ .

Sur deux échantillons différents, l'étude cryométrique donne les valeurs suivantes pour les points de fusion : - 23,32°C et - 23,11°C.

Les teneurs molaires en eau atteignent les valeurs suivantes :

DEMC "Koch Light" 1,2 ‰
DEMC "Koch Light" sur tamis 0,4 ‰
DEMC "Fluka purum" 1,2 ‰

Le tableau A-5 rassemble les constantes physiques observées.

IV.- 3-ETHYL-3-PENTANOL.

La quasi-totalité des mesures a été effectuée avec un produit d'origine "Eastman-Kodak" placé sur tamis 4 Å. Le produit "Fluka purum", sur tamis 4 Å, a été utilisé pour vérifier les résultats en basses fréquences.

L'étude spectroscopique de l'alcool "Eastman-Kodak" indique la présence très probable d'une cétone identifiée aussi bien en IR qu'en UV ; l'estimation de la concentration à partir de l'UV, conduit à un ordre de grandeur de 0,75 % molaire de cétone. L'absorption devenant trop intense en dessous de 250 m μ , il est impossible de détecter d'autres bandes. Le produit "Fluka" par contre ne présente pas du tout de traces de cétone ; le spectre ultraviolet comporte une bande centrée à 233 $\pm$ 3 m μ qui pourrait être due à une cétone éthylénique en très faible quantité, étant donné le très fort coefficient d'extinction de ces corps.

Des différences apparaissent, tant au point de vue densité qu'indice, entre les deux produits de sources différentes ; le produit "Fluka" est d'une grande pureté.

Les constantes physiques mesurées sont rassemblées dans le tableau A-6.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) SIMON (F.), Von SIMON (C.), Z.Physik. 1924,21,168
- (2) PAULING (L.), Phys.Rev. 1930,36,430
- (3) TIMMERMANS (J.), "Les constantes physiques des composés organiques cristallisés"
Masson et Cie, Paris 1953
- (4) SMYTH (C.P.), "Dielectric behaviour and structure"
Mc Graw Hill Book Company, N.Y. 1955
- (5) DARMON (I.), Thèse Paris 1969
- (6) SMITH (G.W.), J.Chem.Phys. 1969,50,3595
- (7) TIMMERMANS (J.), J.Phys.Chem.Sol. 1961,18,1
- (8) MICHILS (A.), Bull.Soc.Chim.Belg. 1948,57,575
- (9) ATKINS (W.R.), J.Chem.Soc. 1911,99,10
- (10) WAHL (W.), Z.Phys.Chem. 1914,88,129
- (11) BUTLEROW (A.), Liebigs Annalen 1872,162,228
- (12) TAMMAN (G.), Wiedemans Annalen 1898,66,473
TAMMAN (G.), Z.Phys.Chem. 1913,85,273
- (13) OETTING (F.L.), J.Chem.Phys. 1963,67,2757
- (14) PARKS (G.S.), ANDERSON (C.T.), J.A.C.S. 1926,48,1506
- (15) Mc CULLOUGH (J.P.), Pure Appl.Chem. 1961,2,221
- (16) PHILLIPPE (R.), PIETTE (A.M.), Bull.Soc.Chim.Belg.
1955,64,600
- (17) CAVALLARO (L.), Ric.Sci. 1937, série II,2,234
- (18) SMYTH (C.P.), Mc NEIGHT (S.A.), J.A.C.S. 1936,58,1597
- (19) MEAKINS (R.J.), Aust.J.Sci.Res. 1953,A6,104
- (20) NAVEAU (J.), Bull.Soc.Chim.Belg. 1961,70,662
- (21) PARKS (G.S.), HUFFMAN (H.M.), BARMORE (M.), J.A.C.S.
1933,55,2736
- (22) MORIAMEZ (M.), LASCOMBE (J.), MARTIN (J.),
LEMANCEAU (B.), RACZY (L.), PINEAU (P.)
"Interactions moléculaires dans l'éthyl-3-pentanol-3-liquide", Rapport R.C.P. du C.N.R.S., 1963
- (23) THOUVENOT (R.), D.E.A. Nancy 1968
- (24) MARKOWITZ, BORYTA, Anal.Chim.Acta 1964,31,397
- (25) ADACHI (K.), SUGA (H.), SEKI (S.), Bull.Chem.Soc.Japan
1968,41,1073

- (26) Nous remercions Monsieur DESFORGES, de la Société
TECHMATION, qui a bien voulu effectuer quelques me-
sures sur un appareil de la Firme STONE.
- (27) FAUCHER (J.A.), KOLESKE (G.U.), Phys.Chem.Glasses
1966, 7, 202
- (28) ROSSO (J.C.), CARBONNEL (L.), C.R.Acad.Sci.
1968, 267 C, 4
- (29) NEU (J.M.), C.R.Acad.Sci. 1968, 267 C, 1025
- (30) DEFFET (L.), Bull.Soc.Chim.Belg. 1935, 44, 97
- (31) TIMMERMANS (J.), DELCOURT (Y.), J.Chim.Phys.
1934, 31, 85
- (32) TIMMERMANS (J.), HENNAUT-ROLAND, J.Chim.Phys.
1932, 29, 529
- (33) TIMMERMANS (J.), HENNAUT-ROLAND, J.Chim.Phys.
1955, 52, 223
- (34) RENAUD (M.), FOURME (R.), J.Chim.Phys. 1966, 63, 27
- (35) RENAUD (M.), C.R.Acad.Sci., à paraître
- (36) RENAUD (M.), FOURME (F.), Bull.Soc.Fr.Minéral.Crist.
1966, 89, 243
RENAUD (M.), FOURME (F.), Acta Cryst. 1967, 22, 695
- (37) BARTENEV (G.M.), REMIZOVA (A.A.), TEVI (S.A.),
Russ.J.Phys.Chim. 1967, 41, 472
- (38) PREDEL (B.), Z.Metall.Kund. 1963, 54, 206
- (39) DEFFET (L.), Bull.Soc.Chim.Belg. 1935, 44, 41
- (40) BARRIOL (J.), "Les moments dipolaires"
Gauthier-Villars, Paris 1957
- (41) COLE (K.S.), COLE (R.H.), J.Chem.Phys. 1941, 9, 341
- (42) DEBYE (P.), "Polar Molecules", Dover Publications
N.Y. 1929
- (43) FIELD (R.F.), "Dielectric Materials and Applications"
p.47, Von HIPPEL Editor, WILEY N.Y.1958
- (44) WESTPHAL (W.B.), ibid p.63
- (45) LEBRUN (A.), "Méthodes de mesure de la permittivité
complexe des diélectriques du continu à
l'infrarouge". Contrat D.G.R.S.T. 62 FR
107. - Rapport interne IREL, Lille 64-1
1964
- (46) N.B.S. Circular, 514, 1951
- (47) De VOS (F.C.), Thèse, Leiden 1958
- (48) LOVELL (S.E.), COLE (R.H.), Rev.Sci.Instr. 1959, 30, 36
- (49) O'KONSKI (C.T.), EDWARDS (A.), Rev.Sci.Instr.
1968, 39, 1456
- (50) NENIN (N.), Mémoire Ingénieur C.N.A.M. Lille 1966
- (51) ROBERTS (S.), Von HIPPEL (A.), J.Applied Phys.
1946, 17, 610
- (52) MONTGOMERY (C.G.), "Technique of microwave measurements"
traduction des Editions Chiron, Paris
- (53) MANDEL (M.), MARCO (C.), Physica 1964, 30, 597

- (54) ARNOULT (R.), LEBRUN (A.), Onde Electr. 1955,35,448
 (55) NORTH (A.M.), PHILLIPS (P.J.), Trans.Farad.Soc.
 1967,63,1537
 (56) ROHDE et SCHWARZ, "Die Kurtz Information"
 1962,3/4,32
 (57) FATUZZO (E.), MASON (P.R.), J.Appl.Phys. 1965,36,427
 (58) SURBER (W.H.), CROUCH (G.E.), J.Appl.Phys.1948,19,1131
 (59) NEU (J.M.), ROUSSY (G.), RIVAIL (J.L.), Rev.Phys.Appl.
 1968,3, 400
 (60) STEELE (C.W.), I.E.E.E. Transactions 1966, MTT 14, 70
 (61) DAKIN (T.W.), WORKS (C.N.), J.Appl.Phys. 1947,18,789
 (62) CONNER (W.P.), SMYTH (C.P.), J.A.C.S. 1943,65,382
 (63) GARG (S.K.), SMYTH (C.P.), J.Chem.Phys. 1965,42,1397
 (64) RODRIGUEZ-LARA (R.), Thèse 3e Cycle, Lille 1966
 (65) DANNHAUSER (W.), BAHE (L.W.), J.Chem.Phys. 1964,40,3058
 (66) RACZY (L.), Thèse, Lille 1966
 (67) CHAN (R.K.), CHEW (H.A.), Canad.J.Chem. 1969,47,2249
 (68) BRIERE (G.), FELICI (N.), FILIPPINI (J.C.)
 C.R.Acad.Sci. Paris 1965,261,4067
 (69) BARRET (S.), BRIERE (G.), FELICI (N.), PIERRE (G.),
 C.R.Acad.Sci. Paris 1965,261,4400
 (70) DENNEY (D.J.), COLE (R.H.), J.Chem.Phys. 1955,23,1767
 (71) BOULE (P.), Communication personnelle 1966
 (72) ROUSSY (G.), Thèse Docteur-Ingénieur, Nancy 1965
 (73) GOULON (J.), Communication personnelle 1968
 (74) RATHMAN (G.B.), CURTISS (A.J.), Mc GEER (P.L.),
 SMYTH (C.P.), J.A.C.S. 1956,78,2035
 (75) DANIEL (V.), Trans.Farad.Soc., 1958,54,1834
 (76) DUFOURCQ (J.), Thèse, Bordeaux 1968
 (77) SMITH (G.W.), J.Chem.Phys. 1965,42,4229
 (78) SUGA (H.), SUGISAKI (M.), SEKI (S.), Mol.Cryst.
 1966,1,377
 (79) AKITT (J.W.), LILLEY (T.H.), Chem.Com. 1967, 323
 (80) CLIFFORD (J.), Nature 1962,195,568
 (81) BARR (M.R.), DUNELL (B.A.), Canad.J.Chem. 1964,42,109
 (82) Van VLECK (J.H.), Phys.Rev. 1948, 74, 1168
 (83) ANDREW (E.R.), EADES (R.G.), Proc.Roy.Soc.1953,218,537
 (84) ANDREW (E.R.), EADES (R.G.), Proc.Roy.Soc.1953,216,405
 (85) DMITRIEVA (L.V.), MOSCALEV (V.V.), Soviet.Phys.Sol.State
 1964,5,1623
 (86) LEMANCEAU (B.), Communication personnelle 1969
 (87) POWLES (J.G.), GUTOWSKY (H.S.), J.Chem.Phys.
 1953,21,1695
 (88) DUFOURCQ (J.), Communication personnelle 1969
 (89) BEYNON (E.T.), Thèse, University of Texas 1965
 (90) DUERST (R.), MERBACH (A.), Rev.Sci.Instr. 1965,36,1896
 (91) RUSHWORTH (F.A.), J.Chem.Phys. 1952,20,920
 (92) GOLDMANN (M.), J.Phys.Chem.Solids 1958,7,165
 (93) DUNELL (B.A.), REEVES (L.W.), STROMME (K.O.)
 Trans.Farad.Soc.1961,57,372

- (93 bis) DOUCET (Y.) "Techniques modernes et applications de la cryométrie", Dunod, Paris 1959
- (94) UBBELOHDE (A.R.) "Melting and crystal structure" p. 225, Clarendon Press, Oxford 1965
- (95) BURNETT (L.J.), MULLER (B.H.), Nature 1968,219,59
- (96) CLIFFORD (J.), Chem.Comm. 1967, 880
- (97) RESING (H.A.), J.Chem.Phys. 1962,37,2575
- (98) RUSHWORTH (F.A.), Proc.Roy.Soc. 1954,222,526
- (99) ANDREW (E.R.), EADES (R.G.), Proc.Roy.Soc. 1953,216,
398
- (100) PETRAKIS (L.), RAO (A.), J.Chem.Phys. 1963,39,1633
- (101) ROSENBROCK (H.H.), STOREY (C.), "Computational Technique for Chemical Engineering" Pergamon Press, N.Y. 1966
- Nous remercions Mademoiselle ROY qui nous a guidé dans l'utilisation du programme EOROS sur l'ordinateur IBM 1800 de l'E.N.S.I.C. à Nancy
- (102) De FORCRAND (R.), C.R.Acad.Sci. Paris 1903,136,1034
- (103) GRANT (R.F.), WILLIAMS (D.L.), Canad.J.Chem. 1963,41,378
- (104) HILL (N.E.), Trans.Farad.Soc. 1959,55,2000
- (105) POPLÉ (J.A.), KARASZ (F.E.), J.Phys.Chem. Solids 1961,18,28
- (106) KARASZ (F.E.), POPLÉ (J.A.), J.Phys.Chem. Solids 1961,20,294
- (107) KRISHNAJI, MANSINGH (A.), J.Chem.Phys. 1966,44,1590
- (108) DAVIES (M.), J.Chim.Phys. 1966,63,67
- (109) SMYTH (C.P.), J.Phys.Chem.Solids 1961,18,40
- (110) PARKS (G.S.), KENNEDY (W.D.), GATES (R.R.), MOSLEY (J.R.), MOORE (G.E.), RENQUIST (M.L.), J.A.C.S. 1956,78,56
- (111) Mc CULLOUGH (J.P.), SCOTT (D.W.), FINKE (H.L.), HUBBARD (W.N.), MESSERLY (J.F.), GROSS (M.E.), KATZ (C.) PENNINGTON (R.E.), WADDINGTON (G.), J.A.C.S. 1953,75,1819
- (112) SCOTT (D.W.), DOUSLIN (D.R.), FINKE (H.L.), HUBBARD (W.N.) MESSERLY (J.F.), HUSSENLOPP (I.A.), Mc CULLOUGH (J.P.) J.Phys.Chem. 1962,66,1334
- (113) WESTRUM (E.F. Jr), Mc CULLOUGH (J.P.), "Physics and Chemistry of the organic solide state" Vol.1, p.107, FOX, LABES, WEISSBERGER Editors, Interscience Publishers 1963
- (114) TAVER (K.J.), LIPSCOMB (W.N.), Acta Cryst. 1952,5,606
- (115) CARLSON (H.G.), WESTRUM (E.F. Jr), Cité par (113) p.101
- (116) STEWART (G.W.), SKINNER (E.W.), Phys.Rev. 1928,31, 1
- (117) BEYNON (E.T. Jr), Mc KETTA (J.J.), J.Phys.Chem. 1963,67,2761
- (118) PAULING (L.), "The nature of the chemical bond" Cornell University Press, Ithaca N.Y. 1960

- (119) BROT (C.), J.Chim.Phys. 1966, 63, 73
LASSIER (B.), BROT (C.), J.Chim.Phys. 1968, 65, 1723
- (120) HIGASI (K.), "Dielectric Relaxation and Molecular
structure", 1961. Cité par (107)
- (121) Ref. (4), p. 63
- (122) MITCHELL (J.), SMITH (D.M.), "Aquametry", Interscience
Publ. N.Y. 1948
- (123) WEISSBERGER (A.), PROSKAUER (E.S.), RIDDICK (J.A.),
TOOPS (E.E. Jr), "Organic Solvents", Technique of Organic
Chemistry, Volume VII
WEISSBERGER (A.), Editor Interscience
Publ. N.Y. 1955
- (124) THOMAS (J.M.), Communication personnelle 1967
- (125) BEILSTEIN, Handbuch der Organischen Chemie, Springer Verlag,
Berlin
- (126) TIMMERMANS (J.), Bull.Soc.Chim.Belg. 1952, 61, 393

ELEMENTS	APPAREIL I	APPAREIL II
Porte échantillon en pyrex	2 tubes coaxiaux - cellule $\varnothing$ 11 - guide du thermocouple $\varnothing$ 4	- cellule $\varnothing$ 8 avec rétrécissement jusque $\varnothing$ 4 (tube c libéré mince) - capillaire $\varnothing$ 4 s'interrompant à l'étranglement
Volume utile de substance	de l'ordre de 1 cm ³	environ 200 mm ³
Thermocouple	cuivre-constantan avec soudure à l'argent et perles isolantes placé dans le guide du thermocouple ; pas de contact direct avec la substance	thermocouple chromel-alumel $\varnothing$ 1 collé dans le capillaire et plongeant directement dans la substance
Agitation	courant d'azote par tube plongeant	courant d'azote par le bas au travers d'un verre fritté
Enregistrement	T : sur millivoltmètre ΔT : amplificateur PHILBRICK + enregistreur C.D.C. puis enregistreur SEFRAM	PHILIPS 2500/00 enregistreur SEFRAM
Programmation	pas de programmation réchauffement par résistance dans un Dewar puissance de chauffe constante	I. thermostat HOEPLER : refroidissement programmé de + 30 à - 100°C II. thermostat LAUDA : refroidissement et réchauffement à 0,5°/mn température minimale : - 50°C

TABLEAU II-1

Analogies et différences entre les deux appareils d'ATD

SUBSTANCE	T_f °C	ΔH_f Kcal/mole	ΔS_f ue	
DEMC	- 13,9	2,3	8,8	Eastman
TEC	- 22,4	2,6	10,4	Koch Light
n-Hexanol	- 47	3,68	16,2	Réf.3
n-Octanol	- 17	5,24	20,8	Réf.3

TABLEAU II-2 : Caractéristiques de fusion

TEMPERATURE °C	ETAT PHYSIQUE, <i>Remarques</i>	d_4
26	Liquide, Etat de référence	0,7804
35	Liquide	0,771
25	Solide vieilli, expérience "B"	0,847
25	Solide I, Etat moyen (fissuré)	0,839
20	Solide I, Etat moyen (fissuré)	0,841
15	Solide I, Etat moyen (fissuré)	0,843
10	Solide II, Etat fissuré	0,870
- 10	Solide II, Etat fissuré	0,883

TABLEAU II-3 : Densités de TBuOH

CORPS	t_f °C	ΔV cm ³ /kg	d_4^{20}	β_{20}^L	θ °C	d_4^{θ} liquide	d_4^{θ} solide	Remarques
Alcool teramylique	- 10 à - 8,5	53 55 42 (30)	0,8098 0,8090 (32)	1,23.10 ⁻³ 1,24.10 ⁻³ 1,14.10 ⁻³ (32)	- 20°		0,8795 Solide : β_{-20}^S = 2 à 3,5.10 ⁻⁴	
3-Méthyl- 3-Pentanol DMC	- 23	102 ± 2	0,8291	9.10 ⁻⁴	- 26°	0,8647	0,941	
3-Ethyl- 3-Pentanol TEC	- 16 à - 14	62,5 ± 1,5	0,8424 0,8440 (33)	9,5.10 ⁻⁴ 8,9.10 ⁻⁴ (33)	- 20°	0,876	0,922	Eastman Kodak

TABLEAU II-4

UMERO	D (mes) Å	2θ	I/I ₁	NUMERO	D (mes) Å	2θ	I/I ₁
1	9,528	9,28	10	11	4,078	21,79	10
2	8,148	10,86	90	12	3,931	22,62	10
3	7,790	11,36	60	13	3,744	23,77	10
4	6,052	14,64	50	14	3,620	24,59	30
5	5,777	15,34	50	15	3,514	25,34	5
6	5,409	16,39	10	16	3,441	25,89	20
7	5,071	17,49	40	17	3,303	26,99	5
8	4,864	18,24	100	18	3,114	28,67	10
9	4,560	19,46	90	19	2,609	34,37	5
10	4,382	20,26	50	20	2,544	35,28	5

TABLEAU II-5 : Distances interréticulaires
et intensités des raies.

Cliché DEBYE SCHERRER TAMOH 223°K phase I (HT)

Raie K (Cu) $\lambda = 1,54178 \text{ Å}$

Chambre^a 360 mm

NUMERO	D(mes) Å	20	I/I ₁	NUMERO	D(mes) Å	20	I/I ₁
1	9,605	9,21	40	19	3,028	29,50	40
2	8,019	11,03	100	20	2,936	30,45	50
3	7,400	11,96	70	21	2,693	33,27	40
4	6,884	12,86	5	22	2,605	34,42	5
5	5,853	15,14	70	23	2,468	36,40	5
6	5,694	15,56	50	24	2,395	37,55	20
7	5,050	17,56	20	25	2,251	40,05	10
8	4,884	18,16	20	26	2,206	40,90	10
9	4,761	18,64	90	27	2,178	41,45	5
10	4,560	19,46	70	28	2,088	43,33	10
11	4,387	20,24	90	29	2,013	45,03	20
12	4,024	22,09	30	30	1,957	46,41	30
13	3,864	23,02	40	31	1,919	47,36	5
14	3,717	23,94	30	32	1,901	47,83	5
15	3,457	25,77	50	33	1,874	48,58	20
16	3,309	26,94	5	34	1,780	51,34	20
17	3,195	27,92	20	35	1,646	55,84	5
18	3,24	28,57	40	36	1,523	60,82	5

TABLEAU II-6 : Distances interréticulaires
et intensités des raies.

Cliché DEBYE SCHERRER TAMOH 123°K phase II (BT)

Raie K_α (Cu) $\lambda = 1,54178 \text{ Å}$

Chambre 360 mm

Diélectrique	$\theta^{\circ}\text{C}$	ϵ_0	L μH	R Ω
Air	ambiante	1	0,159	
Cyclohexane	19,6	2,02	0,190	
Chlorobenzène	19,9	5,71	0,276 0,247	$3 \cdot 10^8$
TBuOH	25,6	12,3	0,316	10^7
Acétone	20°	21,2	0,356	$2 \cdot 10^4$
Méthanol	20°	33,6	0,361	$4 \cdot 10^3$
Eau distillée	20,1	80	0,375	$0,9 \cdot 10^3$

TABLEAU III-1 : Self apparente de l'ensemble câble-cellule
 ϵ_0 est déduit de la table NBS circular n° 514 (46), sauf pour l'alcool butylique tertiaire TBuOH.

F MHz	L/λ	Face d'entrée plane $\epsilon'_{\text{mes}}(a)$	avec "ménisque" $\epsilon'_{\text{mes}}(b)$
300		2,91	2,80
495	1/4	2,78	2,78
990	1/2	2,72	2,72
1485	3/4		2,80
1800		2,78	2,78
1980	1	2,84	2,84

TABLEAU III-2 : Permittivité du PVC
a) échantillon à face d'entrée plane
b) échantillon dont la face d'entrée a été creusée en forme de ménisque

F MHz	685	1373	2028	2750	3429	3428
ϵ'	2,02	2,03	2,02	2,05	2,00	2,01

TABLEAU III-3 : Permittivité du cyclohexane
à 20° ($\epsilon_0 = 2,023$)

F MHz	$\frac{\sqrt{\epsilon'} d}{\lambda}$	ϵ' mesuré	ϵ'' mesuré	ϵ' calculé	ϵ'' calculé	remarques et références
450	1/4	4,66	0,184	4,83	0,043	échantillon long
1 350	3/4	4,65	0,140	4,82	0,129	
1 800	1	4,75	0,220	4,82	0,171	ϵ_0 (NBS) à 25°C = 2,72
2 260	5/4	4,64	0,226	4,81	0,214	
2 750	3/2	4,69	0,275	4,80	0,259	
3 180	7/4	4,62	0,304	4,79	0,298	
910	1/4	4,67	0,167	4,83	0,087	échantillon court
1 800	1/2	4,72	0,39	4,82	0,171	
2 750	3/4	4,64	0,269	4,80	0,259	
3 090		4,81	0,379			(62)
2 970		4,80	0,30			(63)

TABLEAU III-4 : Dispersion du chloroforme
à 25°C
valeurs théoriques calculées
d'après RODRIGUEZ-LARA (64)
 $\epsilon_0 = 4,83$ $\epsilon_\infty = 4,37$ $F_c = 25\ 800$ MHz à 25°C

CORPS	°C	$\sigma \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
TBuOH	25°	210.10^{-11}
TAmOH	20°	$1,7.10^{-11}$
DEMC	20°	$0,08.10^{-11}$
TEC	20°	non mesurable par nos techniques

TABLEAU III-5 : Conductibilité des alcools

$\theta^{\circ}\text{C}$	F MHz	L $\approx$	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ_0
25	530	1/4	3,37	0,08			3,4
	1 050	1/2			3,39	0,23	
	1 600	3/4	3,26	0,24			
	2 100	1			3,29	0,30	
	2 700	5/4	3,12	0,29			
	3 250	3/2			3,22	0,33	
	3 800	7/4	2,91	0,33			
20	525	1/4	3,27	0,14			3,37
	1 050	1/2			3,29	0,28	
	1 650	3/4	3,15	0,24			
	2 100	1			3,19	0,29	
	2 800	5/4	3,03	0,28			
	3 400	3/2			3,07	0,30	
	4 000	7/4	3,00	0,30			
- 11	600	1/4	2,72	0,14			2,9
	1 150	1/2			2,68	0,22	
	1 900	3/4	2,60	0,15			
	2 400	1			2,61	0,14	
	3 000	5/4	2,54	0,14			
	3 500	3/2			2,58	0,16	
- 15,7	2 000	3/4	2,56	0,10			

TABLEAU III-6.a : TEC liquide

$\theta^{\circ}\text{C}$	F MHz	L $\approx$	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ_0
- 20,6	660	1/4	2,60	0,08			2,49
	1 350	1/2			2,39	0,06	
	2 000	3/4	2,48	0,07			
	2 700	1			2,34	0,07	
	3 400	5/4	2,43	0,06			
	4 100	3/2			2,36	0,04	
- 30,2	700	1/4	2,45	0,12			2,45
	1 400	1/2			2,35	0,11	
	2 100	3/4	2,43	0,06			
	2 800	1			2,32	0,07	
	3 500	5/4	2,38	0,05			
	4 200	3/2			2,33	0,04	

TABLEAU III-6.b : TEC solide

$\theta^{\circ}\text{C}$	F MHz	L $\approx$	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ_0
40	950	1/2			3,81	0,39	3,81
	1 500	3/4	3,63	0,27			
	1 950	1			3,73	0,35	
	2 550	5/4	3,49	0,36			
	3 000	3/2			3,65	0,43	
	3 650	7/4	3,35	0,42			
20	550	1/4	3,40	0,19			3,535
	1 050	1/2			3,46	0,35	
	1 650	3/4	3,16	0,33			
	2 200	1			3,20	0,36	
	2 800	5/4	2,97	0,34			
	3 350	3/2			3,10	0,35	
	4 100	7/4	2,87	0,375			
0	600	1/4	2,94	0,24			3,24
	1 200	1/2			2,91	0,28	
	1 800	3/4	2,73	0,23			
	2 400	1			2,80	0,23	
	3 100	5/4	2,66	0,22			
	3 750	3/2			2,71	0,19	
- 26	600	1/4	2,57	0,17			2,92
	1 250	1/2			2,59	0,13	
	1 950	3/4	2,49	0,10			
	2 600	1			2,53	0,11	
	3 300	5/4	2,46	0,10			
	4 000	3/2			2,52	0,08	

TABLEAU III-7.a : DEMC liquide

$\theta^{\circ}\text{C}$	F MHz	L $\approx$	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ_0
- 26	700	1/4	2,26	0,07			2,32
	1 400	1/2			2,36	0,05	
	2 200	3/4	2,25	0,04			
	2 900	1			2,34	0,05	
	3 700	5/4	2,25	0,02			
- 35	700	1/4	2,22	0,02			2,28
	1 400	1/2			2,32	0,03	
	2 200	3/4	2,24	0,02			
	2 900	1			2,32	0,01	
	3 700	5/4	2,24	0,01			

TABLEAU III-7.b : DEMC solide

$\theta^{\circ}\text{C}$	F MHz	L $\approx$	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''
22,3	479	1/4	4,88	1,29		
	950	1/2			4,15	1,55
	1 580	3/4	3,40	1,02		
	2 112	1			3,42	0,93
	2 727	5/4	3,15	0,75		
	3 301	3/2			3,30	0,82
- 8,6	647	1/4	3,00	0,69		
	1 200	1/2			2,87	0,46
	1 852	3/4	2,78	0,38		
	2 842	1			2,76	0,33
	3 082	5/4	2,71	0,28		

TABLEAU III-8 : TAmOH liquide

$\theta^{\circ}\text{C}$	F MHz	ϵ'	tg δ	Spécifications
14,8	9 757	2,96 $\pm$ 0,05	0,17 $\pm$ 0,01	"Prolabo" pur
19,7	9 757	2,99 $\pm$ 0,05	0,19 $\pm$ 0,01	" "
25,2	9 757	3,06 $\pm$ 0,05	0,20 $\pm$ 0,01	" "
20,2	9 300	2,85 $\pm$ 0,05	0,19 $\pm$ 0,01	distillé
20,2	11 500	2,90 $\pm$ 0,1	0,18 $\pm$ 0,01	"
20	9 757	2,91 $\pm$ 0,05	0,19 $\pm$ 0,01	distillé

TABLEAU III-9 : TAmOH
(référence 71)

°C	F MHz	L ≈	ε'	ε''	ε'	ε''
- 29	626	1/4	2,46	0,079		
	1 261	1/2			2,29	0,050
	2 002	3/4	2,43	0,036		
	2 586	1			2,28	0,049
	3 233	5/4	2,42	0,039		
- 29,8	626	1/4	2,48	0,080		
	1 900	3/4	2,45	0,046		
	2 560	1			2,23	0,088
	3 241	5/4	2,44	0,048		
- 54	626	1/4	2,40	0,117		
	1 260	1/2			2,19	0,050
	1 900	3/4	2,41	0,024		
	2 442	1			2,23	0,051
	3 238	5/4	2,39	0,051		
- 191	658	1/4	2,26			
	1 315	1/2			2,15	
	1 982	3/4	2,27			
	2 643	1			2,15	
	3 350	5/4	2,26			
- 76	659	1/4	2,44			
	1 981	3/4	2,41			
	3 300	5/4	2,39			

TABLEAU III-10 : TAMOH solide

$\theta^{\circ}\text{C}$	F MHz	L $\approx$	ε'	ε''	ε'	ε''
12,9	616	1/4	2,44	0,086		
	1 250	1/2			2,37	0,088
	1 950	3/4	2,40	0,057		
	2 506	1			2,32	0,067
	3 237	5/4	2,38	0,049		
16,7	616	1/4	2,53	0,109		
	1 949	3/4	2,38	0,051		
	2 497	1			2,31	0,039
	3 244	5/4	2,42	0,012		
21,7	626	1/4	2,59	0,116		
	1 259	1/2			2,45	0,147
	1 900	3/4	2,40	0,088		
	2 544	1			2,31	0,029
	3 181	5/4	2,44	0,024		
23,55	785	1/4	2,67	0,133		
	2 667				2,37	0,055
	3 279		2,54	0,046		
23,55	768	1/4	2,75	0,20		
	1 401	1/2			2,39	0,15
	1 971	3/4	2,55	0,11		
	2 819	1			2,42	0,077
	3 286	5/4	2,55	0,065		
17	747	1/4	2,61	0,094		
	1 401	1/2			2,47	0,62
	2 027	3/4	2,42	0,059		
	3 238	5/4	2,45	0,024		

°C	F MHz	$\epsilon' \pm 2 \%$	$\epsilon'' \pm 5 \%$
14	9 309	2,42	0,012
16	9 309	2,41	0,013
20,5	9 309	2,41	0,016
21,4	9 309	2,42	0,020
23	9 309	2,42	0,025
14,6	9 308	2,39	0,012
16,2	9 308	2,39	0,012
18,6	9 308	2,40	0,012
20,3	9 308	2,41	0,015
23	9 308	2,41	0,019
24,2	9 308	2,42	0,031

TABLEAU III-12 : TBuOH solide (référence 71)

CORPS	$\theta^{\circ}\text{C}$	ϵ_0	ϵ_{∞}	$\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}$	$\tau \cdot 10^{10}$ s	ν_{Fc} MHz
TAmOH	- 8,5	9,83	2,40	7,43	0,36	44,5
	12,2	6,53	2,40	4,13	0,053	300
	19,5	6,05	2,40	3,65	0,030	525
TBuOH	21,5	13,2	2,75	10,4	9,2	170
	25,6	12,3	2,75	9,5	7,4	220

TABLEAU III-13 : Fréquences critiques TAmOH et TBuOH liquides

:	:	:	:
:	Fréquence Hz :	Appareil de mesure :	ϵ_0 :
:	:	:	:
:	40 - 10^5 :	Pont GR 716 C :	2,34 :
:	:	:	:
:	10^5 - 10^8 :	Résonateur :	2,30 :
:	:	:	:
:	$1,2 \cdot 10^8$:	Ligne coaxiale :	2,40 :
:	:	:	:
:	$9 \cdot 10^8$:	Ligne coaxiale :	2,28 :
:	:	:	:

TABLEAU III-14 : TAmOH solide à - 25°C

:	:	:	:	:	:	:
:	F MHz :	L ≈ :	d = 7,69 cm :		d = 7,08 cm :	
:	:	:	ϵ' :	ϵ'' :	ϵ' :	ϵ'' :
:	:	:	:	:	:	:
:	786 :	1/4 :	2,51 :	0,17 :	2,70 :	0,18 :
:	:	:	:	:	:	:
:	1 470 :	1/2 :	2,35 :	0,13 :	2,38 :	0,15 :
:	:	:	:	:	:	:
:	1 972 :	3/4 :	2,32 :	0,082 :	2,56 :	0,091 :
:	:	:	:	:	:	:
:	2 669 :	1 :	2,38 :	0,052 :	2,39 :	0,056 :
:	:	:	:	:	:	:
:	3 286 :	5/4 :	2,31 :	0,052 :	2,54 :	0,056 :
:	:	:	:	:	:	:

TABLEAU III-15 : TBuOH solide à 23,55°C
Influence sur ϵ' et ϵ'' de l'incertitude sur la longueur "d"

PRODUIT	θ °C	A	E Kcal/mole	B	F calc.	F exp.
TAM 1	- 7,95	15,8	3,4	0,150	-8,10	-8,87
	- 8,0	15,9	3,4	0,152	-8,15	
	- 8,10	5	2,9	0,170	-8,27	
TAM 3 (a)	- 8,0	$3,8 \cdot 10^{11}$	15,7	0,114	-8,11	-8,26
(b)	- 8,0	$6,8 \cdot 10^{13}$	18,3	0,14	-8,14	
(c)	- 8,0	$3,1 \cdot 10^{11}$	15,7	0,114	-8,11	

- a) optimisation sur les points correspondant au refroidissement seul.
- b) optimisation sur les points correspondant au réchauffement seul.
- c) optimisation sur l'ensemble de l'expérience.

TABLEAU IV-1

θ °C	10	20	22
α %	0,16	3,14	11,5

TABLEAU IV-2 : Proportion des molécules de Cyclohexanol détectées en R.M.N. haute résolution (température de fusion de l'échantillon : 24°C)

CORPS	$\theta_F^{\circ}\text{C}$	ΔS_F ue	μ (D)	t	"x"	Hill	r	Plast.
Nitro- bromoforme	10,25				0,39	6,1		oui
2-2-Dichlo- ro propane	-34		2,63 2,25	0,86 0,63	0,44	9,0 10,3	1,005	oui
Chlorure de tertiobutyle	-27	2	2,13	0,52	0,26	28	1,005	oui
Methyl- chloroforme	-30,4	1,85	1,79	0,41	0,44	12	1,005	oui
2-Chloro-2- nitropropane					0,44	8,9	1,171	oui
Ter-nitro- butane	25,6		3,71	1,31	0,24	21,0	1,171	oui
Chloro- benzène	-45,2	7,8	1,78	0,42	0,74	2,3 0		non
Bromobenzène	-31	8,2	1,70	0,35	0,75	0		non
Quinoline	-15,9		2,19	0,49	0,83	0		non
Isoquinoline	26		2,75	0,665	0,84	0		non
Bromure d'isopropyle	-91	8,48	2,21	0,88	0,60	8,0 0		non
Acétone	-95,3	7,6 6,4	2,86	1,93	0,60	9,0		non

Corps conformes au critère de KRISHNAJI et MANSINGH sur "x"
TABLEAU V-1 : (références d'après le TABLEAU V-3)

CORPS	θ_F °C	ΔS_F ue _F	μ (D)	t	"x"	Hill	r	Plast.
omure de rtiobutyle:	- 16	1,8	2,21	0,52	0,46	9,0 9,5	1,089	oui
motrichlo- méthane	- 5,8 (a)		0,21 (L)	0,0055	0,50	10,1	1,084	oui
ibromo- uoro- thane	-74,5 (a)		0,58 (L)	0,0052	0,53	6,6	1,084	oui
iméthyl- étaldéhyde:					0,45	4,4		oui
ichloro- uoro- thane	-109,5 (a)	10,1	0,45 0,53	0,042 0,058	0,48	1,7	1,290	non
omure isobutyle	-112	3,8	1,95 (s)	0,67	0,52	7,0		non
tro- loroforme	-64		1,89	0,53	0,45	16,2		non
rbutyl- ine	-67		1,30 (s)	0,24	0,50	9,2		non
iméthyl- tonitrile:	15,6	7,6	3,65 3,95 (s)	1,30 1,52	0,43	21,1		non
romo- fluoro- thane	-110 (a)		0,66	0,89	0,40	30,0	1,398	non
chloro- romo- thane	22		0,25 (L)	0,0065	0,72	1,7	1,084	oui
cinoni- le	57,2	2,68	3,48 3,60	1,39 1,49	1,00			oui

intermédiaires et anormaux selon le critère de KRISHNAJI et MANSINGH
 TABLEAU V-2 : (références après le TABLEAU V-3)

CORPS	θ_F °C	ΔS_F ue	ρ (D)	t	"x"	Ref.	Plast.
Méthanol	-98	4,3	1,71	1,26	1,49	(b) (i)	oui ?
Ethanol	-116	7,05 7,5	1,70	0,98	1,55	(c) (i)	non
1-Propanol	-126	8,4	1,66	0,72	1,64 1,22	(c) (h) (d) (h)	non
2-Propanol	-88	7,25	1,68	0,61	1,11	(c) (h)	non
n-Butanol	-89	12	1,68 (s)	0,52	1,37 1,69	(e) (f)	non
TBuOH	25,8	5,4	1,67 (s)	0,31			non
n-Pentanol	-79	12,2	1,8 (s)	0,49	1,69	(f)	non
TAmOH	-8,5	4,2	1,7 (s)	0,31			non
Cyclohexanol	25	1,4	1,9 (s)	0,36	1,2 0,93	(d) (h) (g) (h)	oui
Terbutylthiol	1,3	2,16	1,57	0,24			oui
Cyclopentanol	-19	1,43			1,33	(g) (h)	oui

TABLEAU V-3 : Corps associés

TABLEAUX V-1 , V-2 , V-3

Les moments dipolaires sont extraits de :

Mc CLELLAN (A.L.) "Tables of experimental dipole moments"
WH Freeman, San Francisco 1963

Ils correspondent aux moments à l'état gazeux sauf indication contraire : s (en solution) ou L (à partir du liquide).
Les valeurs des paramètres "x", "Hill", "r", sont de KRISHNAJI et MANSINGH (107).

Les entropies de fusion sont extraites de TIMMERMANS (3).

Autres références :

- (a) MILLER (R.C.), SMYTH (C.P.), J.A.C.S., 1957, 79, 20
- (b) DENNEY (D.J.), COLE (R.H.), J.Chem.Phys. 1955, 23, 1767
- (c) HASSION (F.X.), COLE (R.H.), J.Chem.Phys. 1955, 23, 1756
- (d) BROTH (C.), MAGAT (M.), REINISCH (L.), Kolloid.Z. 1953, 134, 101
- (e) DANNHAUSER (W.), BAHE (L.W.), LIN (R.Y.), FLUECKLINGER (A.F.)
J.Chem.Phys. 1965, 43, 257
- (f) REINISCH (L.), J.Chim.Phys. 1954, 51, 113
- (g) CORFIELD (G.), DAVIES (M.), Trans.Farad.Soc. 1964, 60, 10

Lorsque les énergies d'activation de la viscosité n'étaient pas disponibles, elles ont été calculées à partir de :

- (h) TIMMERMANS (J.), "Physico-chemical constants of pure organic compounds", Elsevier Publ. Co. NY 1950
- (i) Handbook of Chemistry and Physics. Chemical Rubber Publishing

QUALITE	EAU mole/mole	REMARQUES
"Prolabo pur"	1,3 % 5,1 % →	après une série de mesures
"Fluka puriss"	3,8 ‰	
"Fluka puriss" sur tamis 4 A	0,7 ‰	
TBuOH 2	non mesurable 2,3 ‰ →	après mesures

TABLEAU A-1 : TBuOH

GRANDEUR	NOS MESURES	LITTERATURE	REFERENCES
Fusion °C	25,75	25,66 25,81	(123) (13)
Ebullition °C	82,3 - 82,4	82,41	(123)
Densité d ₄		25°C 0,78086	(123)
Indice n	25,5°C 1,3845	25°C 1,38231	(123)
Permittivité statique ε ₀	30°C 11,43	30°C 10,9 30°C 11,62	(123) (65)
Conductibilité σ : Ω ⁻¹ cm ⁻¹ (25°C)	2.10 ⁻⁹	2,9.10 ⁻⁷	(123)

TABLEAU A-2 : TBuOH, Constantes physiques

DESIGNATION	θ_F	REMARQUES
TAM 1	- 8,75	
TAM 2	- 8,40	
TAM 3	- 8,15	
TAM 4	- 9,05	
après mesures dié- lectriques	- 8,85	produit de départ équi- valent à TAM 2
1° cryoscopie	- 8,81	produit de départ équi-
2° cryoscopie	- 8,91	valent à TAM 1
Littérature	- 8,55	référence (33)

TABLEAU A-3 : TAmOH : point de fusion

GRANDEUR	NOS MESURES	LITTERATURE	REFERENCES
Fusion θ_F °C	- 8,15	- 8,55	(33)
Ebullition θ_E °C	101,7 - 102,2	102,34	(123)
Densité d_4^{20}	0,8098	0,8090	(33)
Indice n_{20}	1,4049	1,4058	(123)
Permittivité (25°C)	5,74	5,82	(123)

TABLEAU A-4 : TAmOH, Constantes physiques

GRANDEUR	NOS MESURES	LITTERATURE	REFERENCES
Fusion θ_F °C	- 23,1 ; - 22,4 (ATD)	- 23,6 - 22	(125) (3)
Densité d_4^{20}	0,8291	0,8286	(125)
Indice n_{20}	1,4183 - 1,4186	1,4185 1,4186	(124) (125)
Permittivité ϵ_0 (20°C)	3,54	4,32	(16)

TABLEAU A-5 : DEMC, Constantes physiques

GRANDEUR	PRODUIT EASTMAN	PRODUIT FLUKA	LITTERATURE	REFERENCES
Fusion θ_F °C	- 13,9 par ATD - 17 d'après ϵ_0	- 12,1 (ϵ_0)	- 14,2 - 12,34	(126) (33)
Densité d_4^{20}	0,8424	0,844	0,8440	(33)
Indice n_{20}	1,4291	1,4295	1,4294 1,4290	(125)
Permittivité ϵ_0				
20°C	3,38	3,20	3,158	(16)
20°C			3,27	(22)
25°C	3,45	3,27	3,355	(66)

TABLEAU A-6 : TEC, Constantes physiques

FIGURES

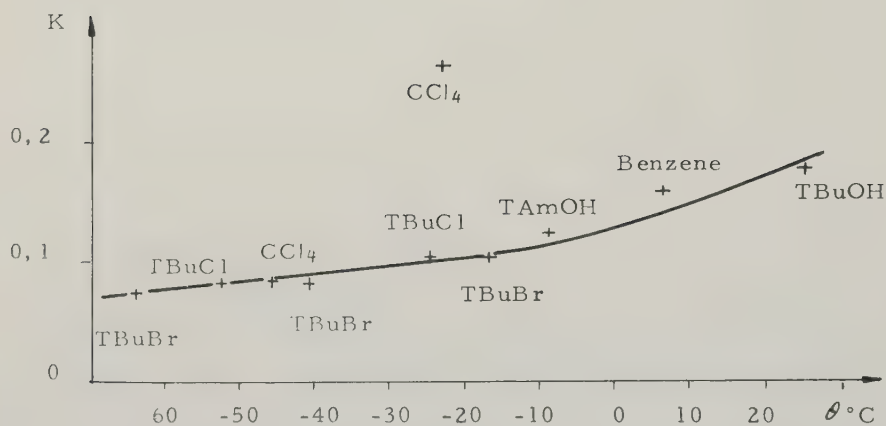


FIG II-1 Etalonnage de l'appareil d'ATD n° 2

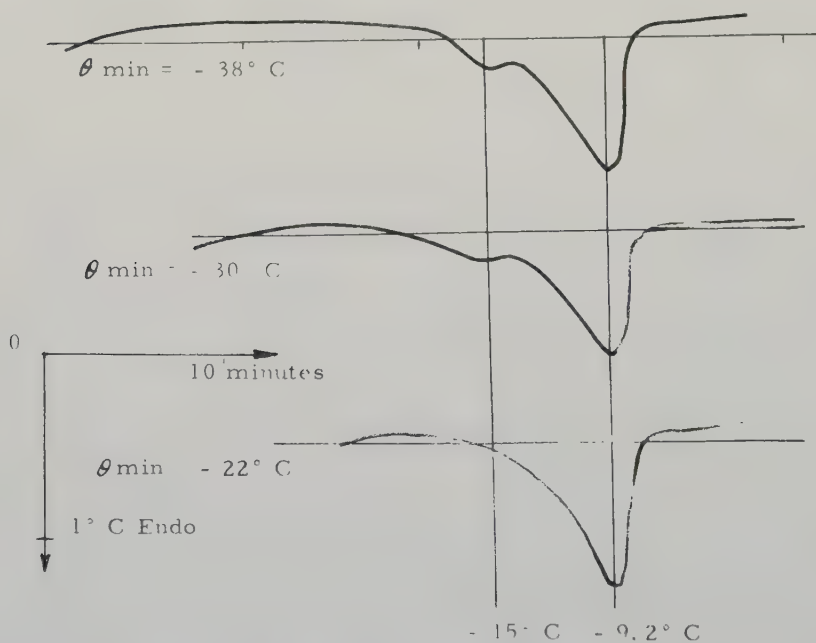


FIG II-2 TAmOH, Appareil II, Chauffe $0,95^{\circ}\text{C}/\text{mn}$

Avant mesure, l'échantillon a été porté à la température θ_{min}

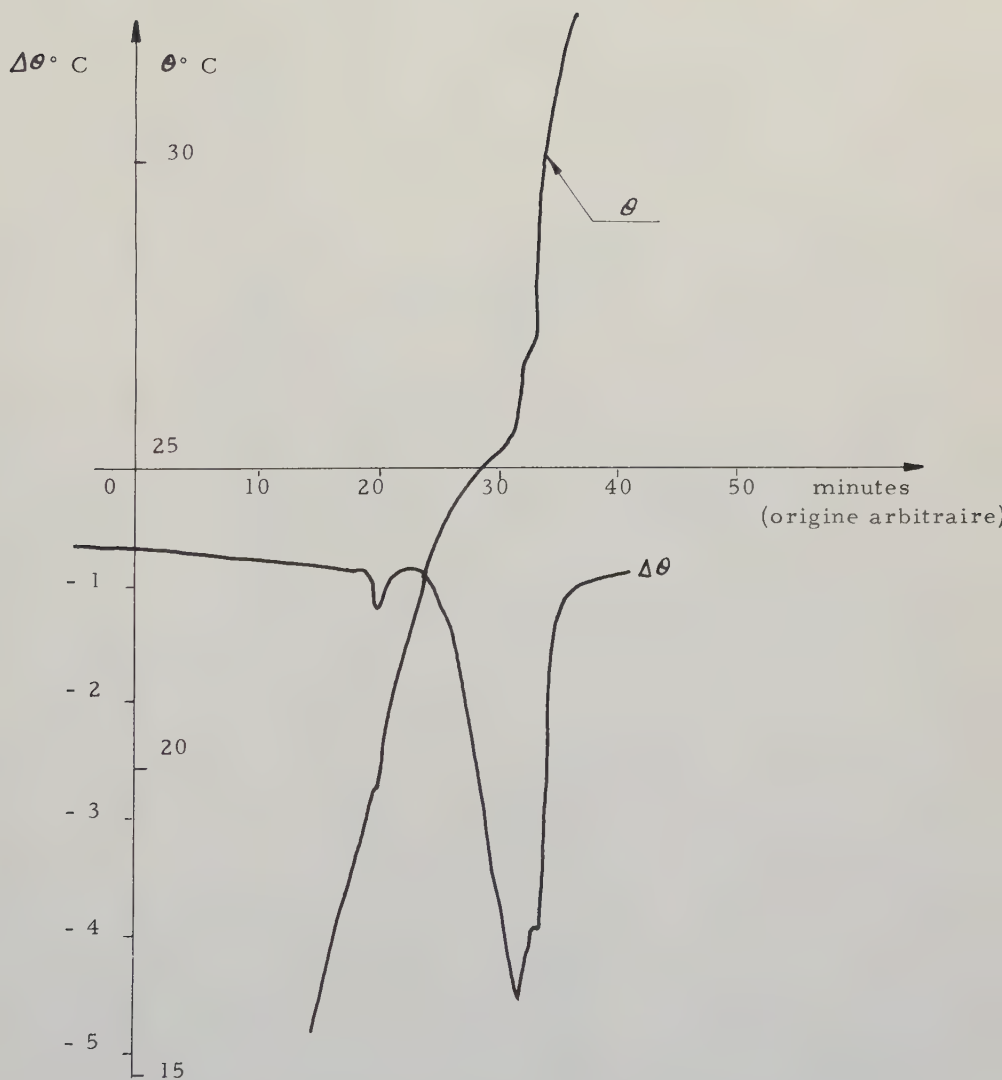


FIG II-3 TBuOH, vitesse de chauffe $\approx 0,8^{\circ}\text{C}/\text{mn}$

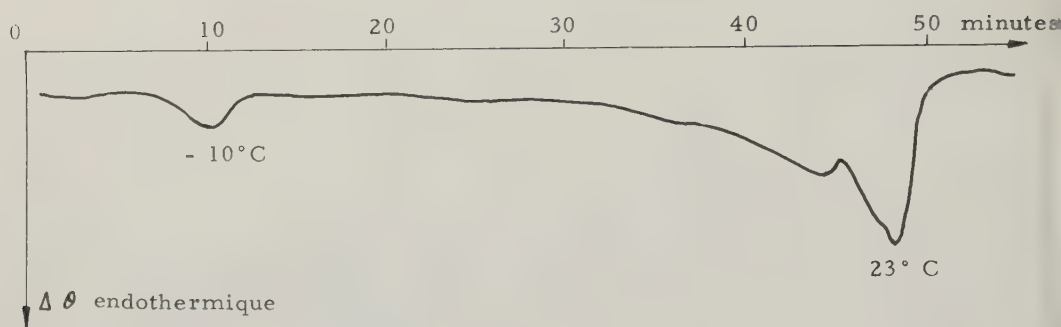


FIG II-4 TBuOH; Vitesse de chauffe $0,9^{\circ}\text{C}/\text{mn}$

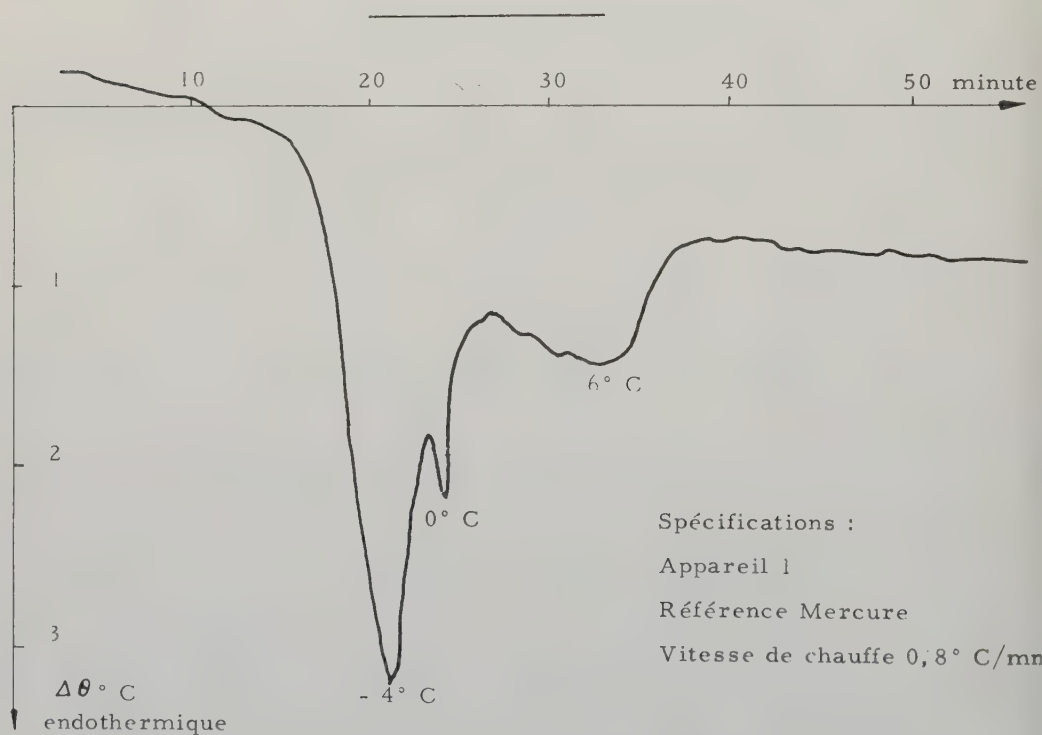


FIG II-5 TBuOH hydraté (4% eau en poids)

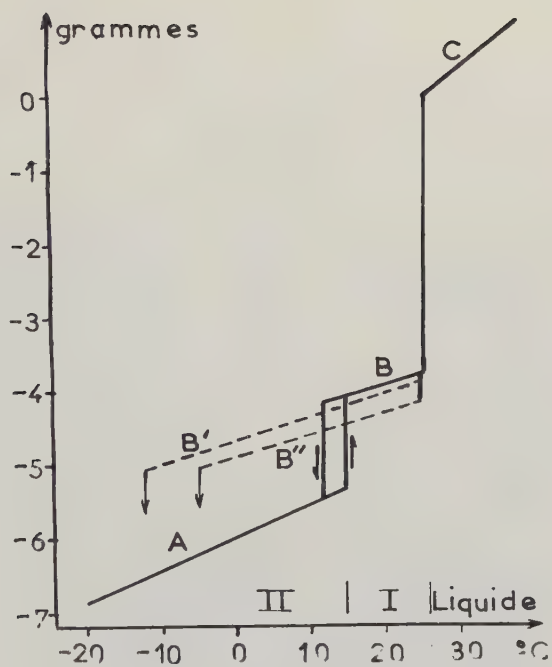
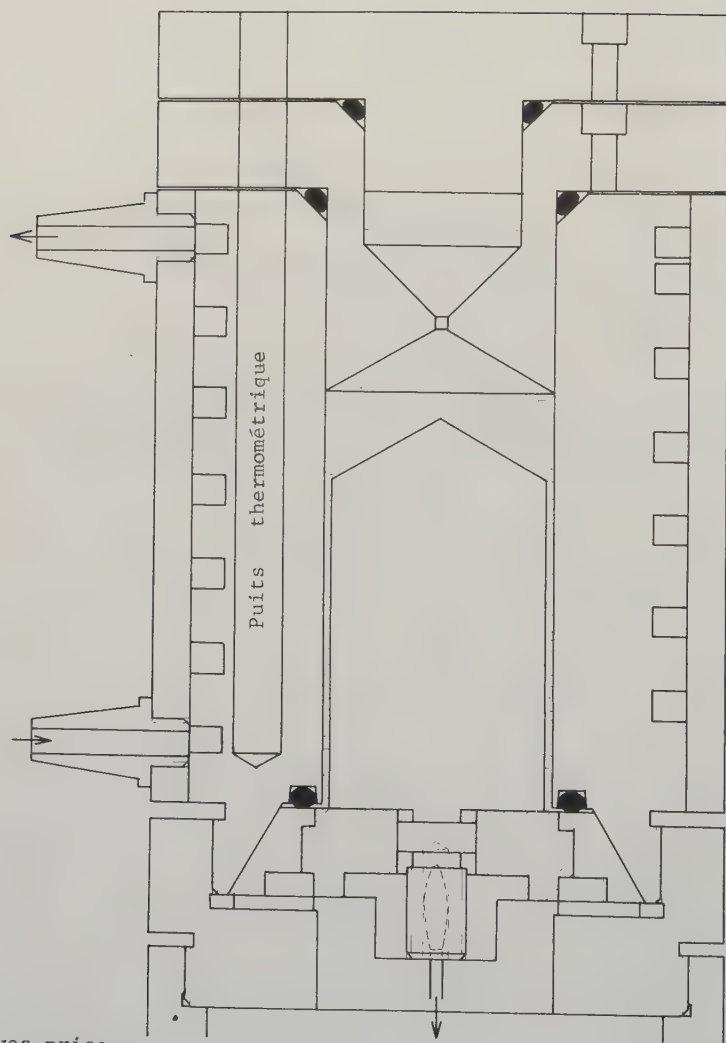


FIG II - 6

Etude dilatométrique de TBuOH



socle avec prise
BNC et fiches bananes

vers connecteur
BNC et fiche banane

FIG. III-1 Corps de Cellule type M échelle 1

matière : INOX NS 22 S

Isolement électrode interne : polytrifluorochloroéthylène

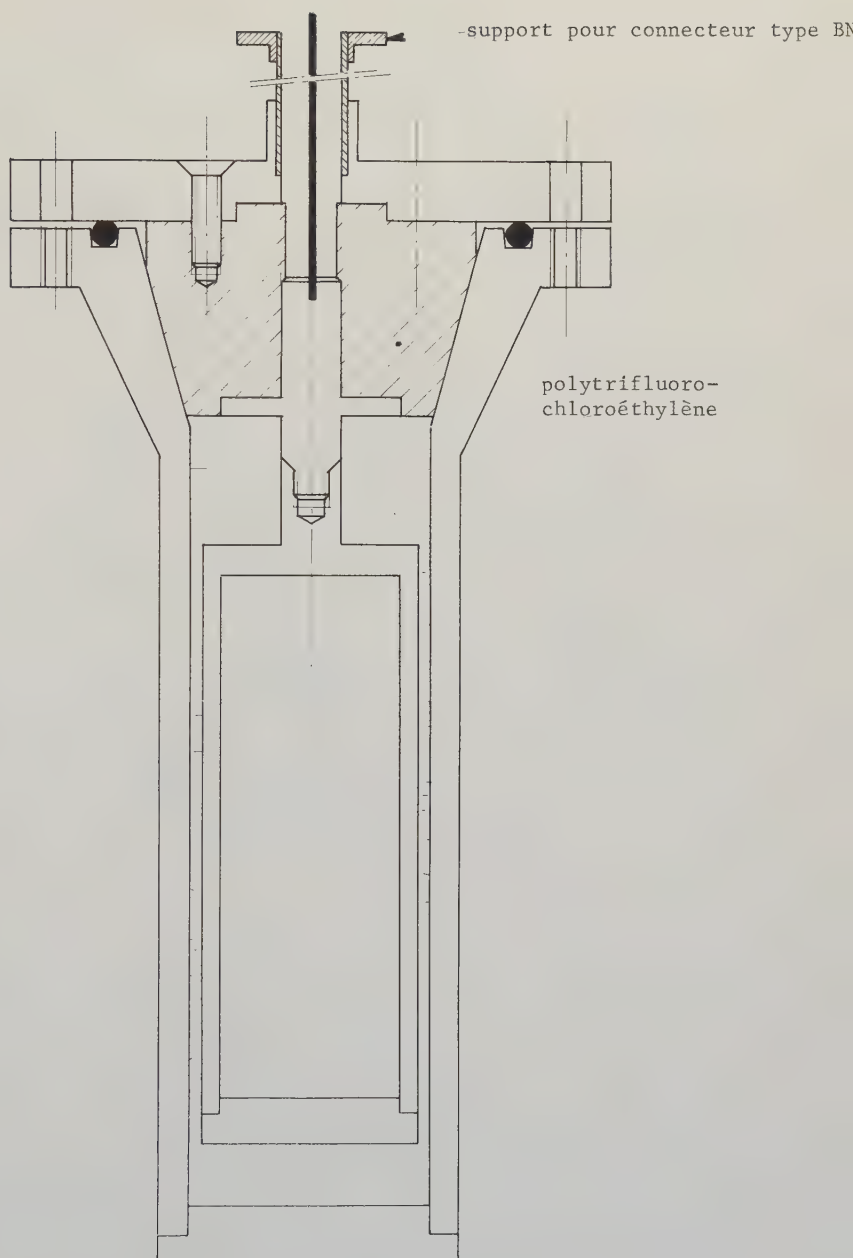


FIG. III - 2 - Cellule type L, échelle 1

matière : laiton nickelé

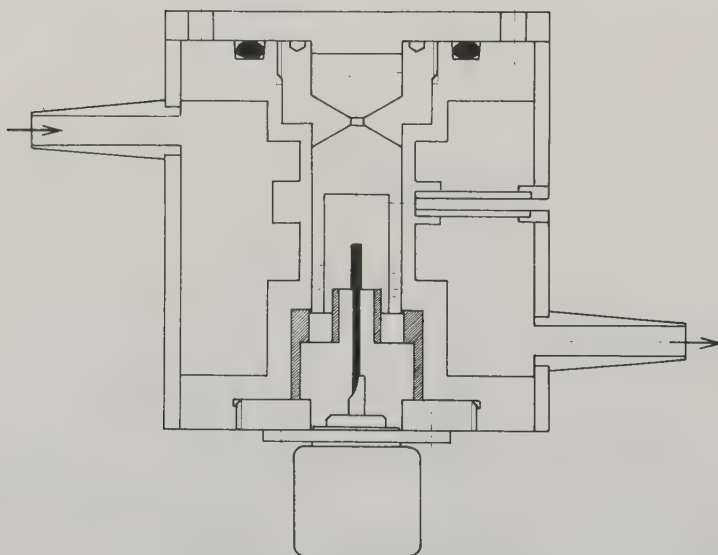


FIG. III-3 - Cellule BOONTON

échelle 1

matière: laiton doré

isolement : verre

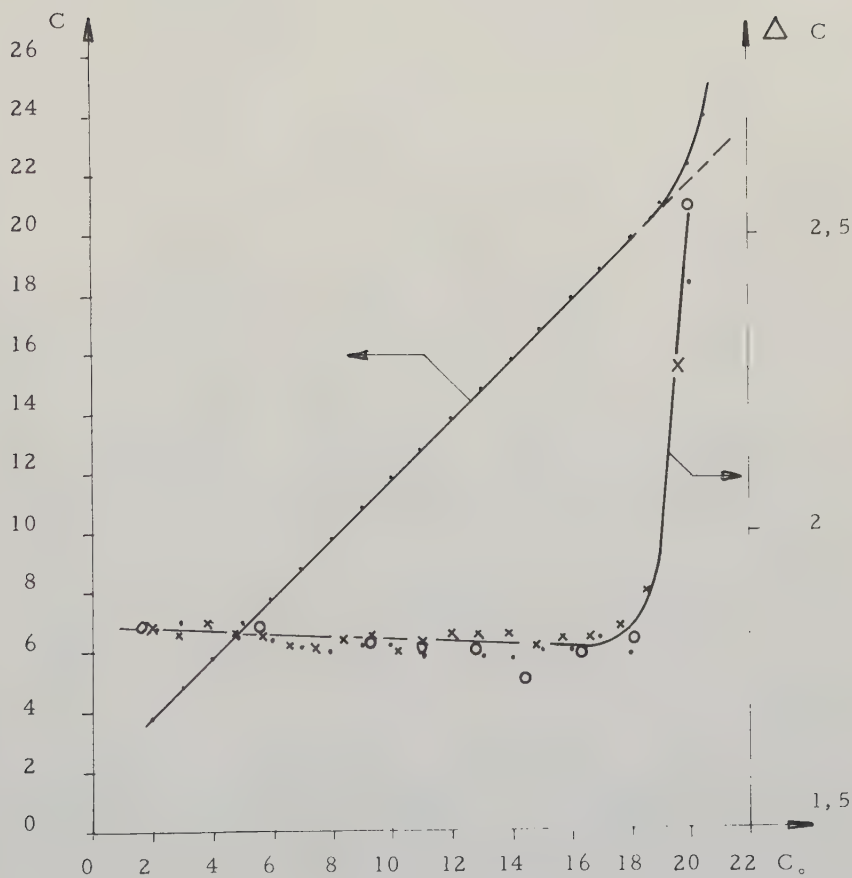


FIG III-4 Etalonnage Font Boonton

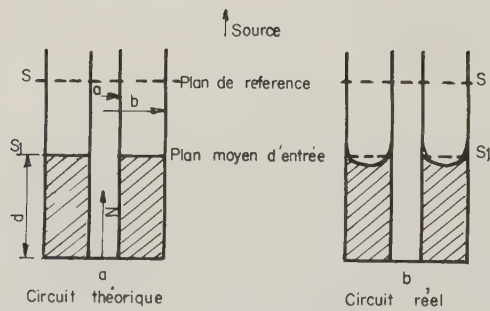


FIG III-5

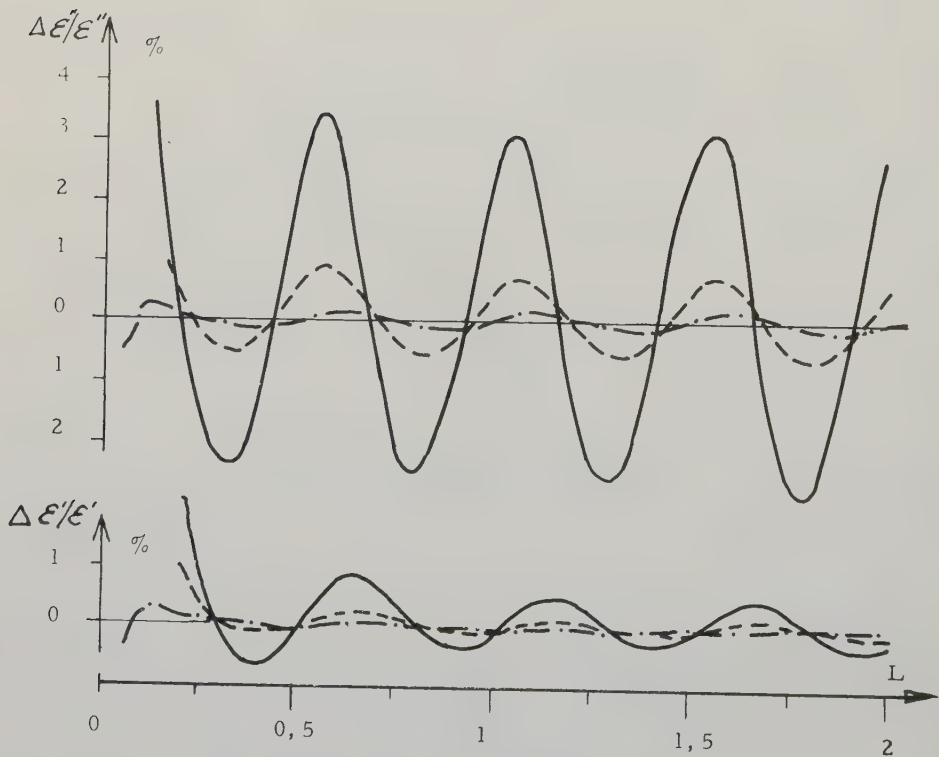


FIG III-6 Pertes faibles :

— $\epsilon' = 15,96$	$\text{tg } \delta = 0,1$	Fréquence = 4.000 MHz
- - - $\epsilon' = 3,99$	$\text{tg } \delta = 0,1$	Fréquence = 4.000 MHz
- · - $\epsilon' = 15,96$	$\text{tg } \delta = 0,1$	Fréquence = 500 MHz

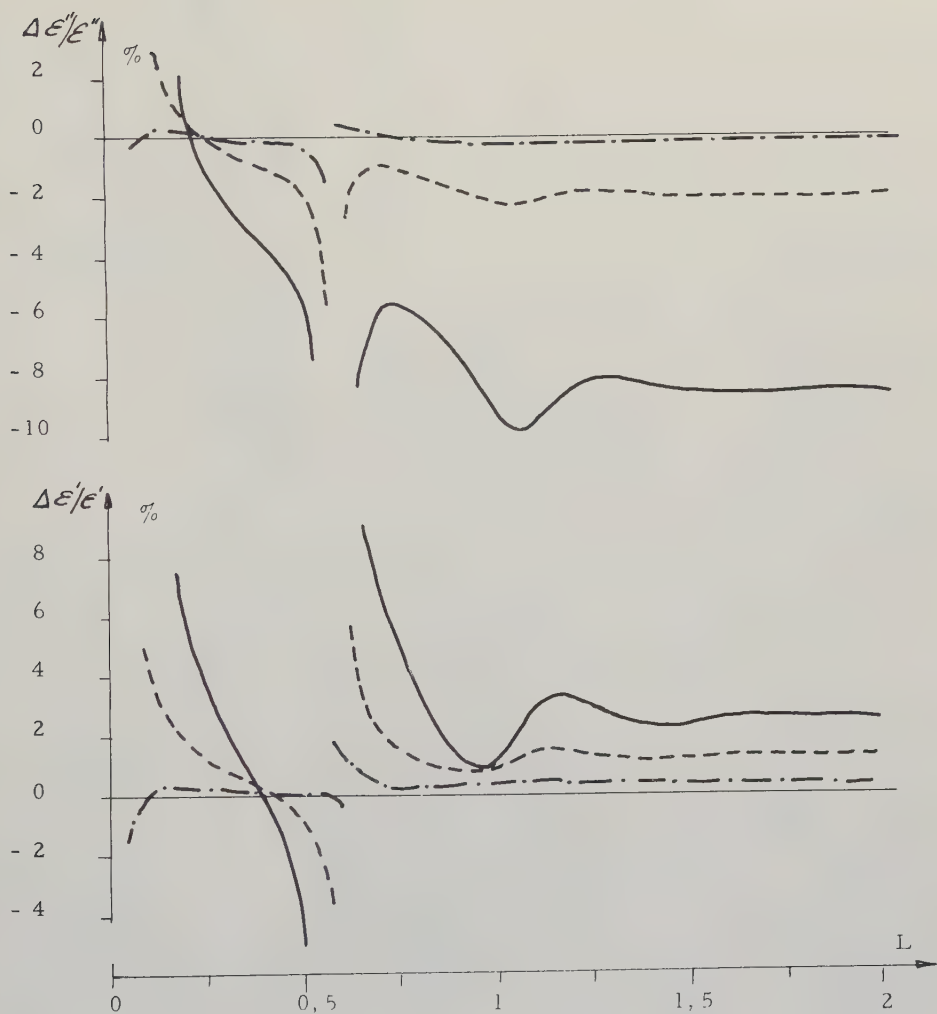
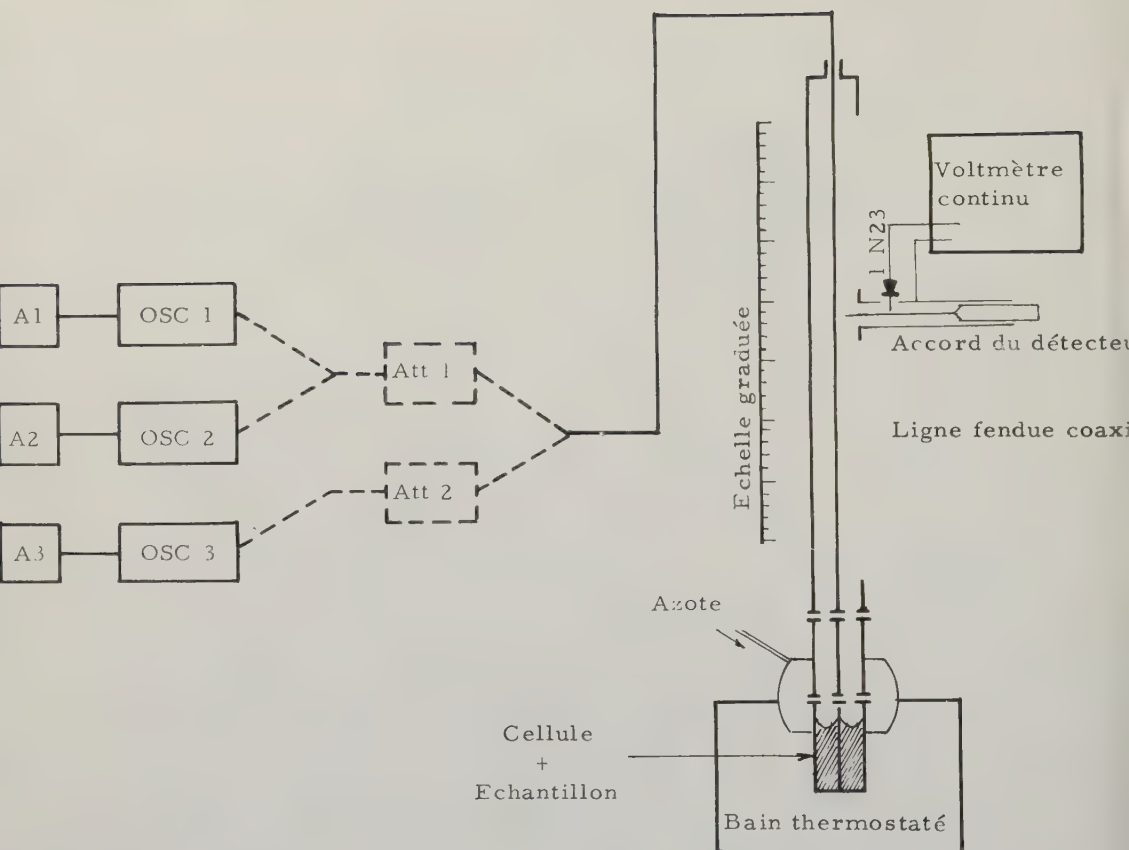


FIG III-7 Pertes élevées :

— $\epsilon' = 13,44$	$\text{tg } \delta = 0,95$	Fréquence = 4.000 MHz
- - - $\epsilon' = 3,36$	$\text{tg } \delta = 0,95$	Fréquence = 4.000 MHz
- · - $\epsilon' = 13,44$	$\text{tg } \delta = 0,95$	Fréquence = 500 MHz



Ligne fendue coaxiale

O1 Oscillateur 250 - 960 MHz

O2 Oscillateur 900 - 2000 MHz

Att1 Atténuateur

O3 Oscillateur 2000-4000 MHz

Att2 Atténuateur

GR 900 LB

GR 1209 C

GR 1218 B

GR 874 GAL

OS 401 A

792 FF

GENERAL RADIO
COMPANY

FERISOL

NARDA

FIG III-8

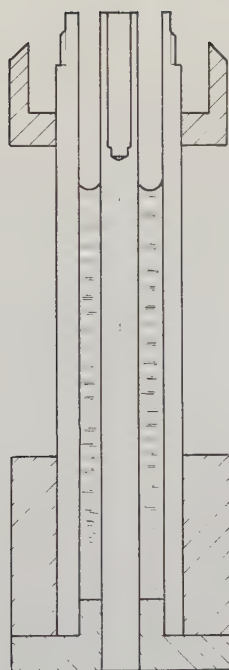


FIG. III-9 - Cellule coaxiale
échelle 1
matière: laiton argenté, doré

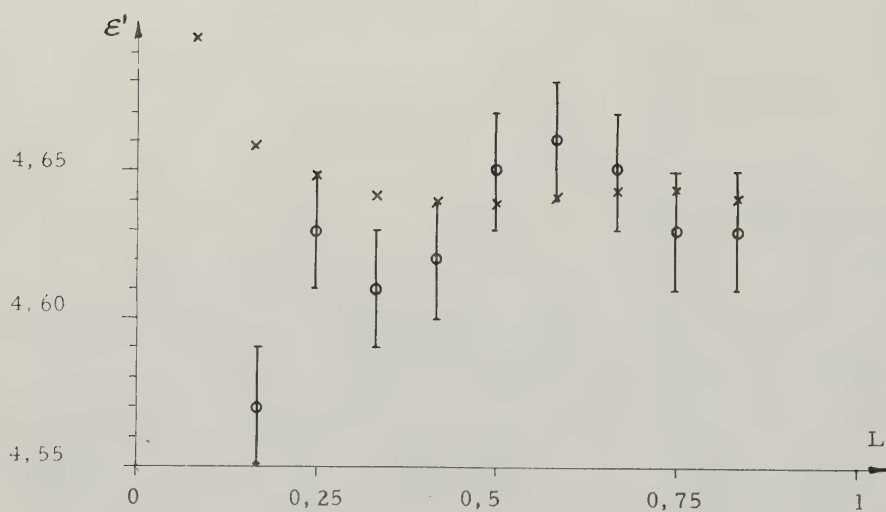


FIG III-10 $\propto$ Chloronaphtalène à 25° C

$\times$ points calculés; $\circ$ points expérimentaux

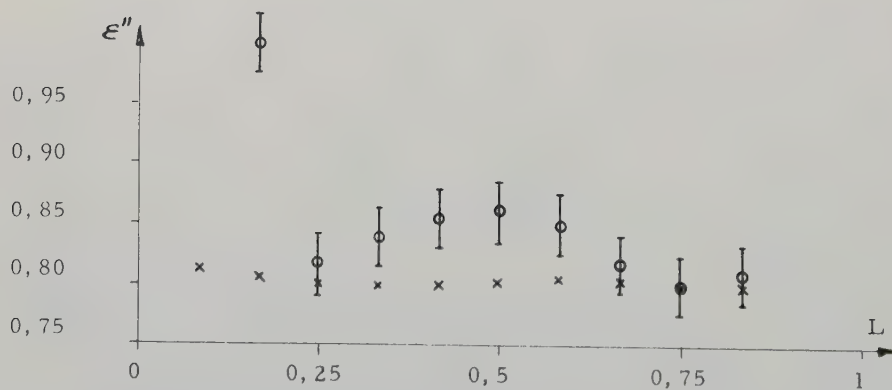


FIG III-11 $\propto$ Chloronaphtalène à 25° C

$\times$ points calculés; $\circ$ points expérimentaux

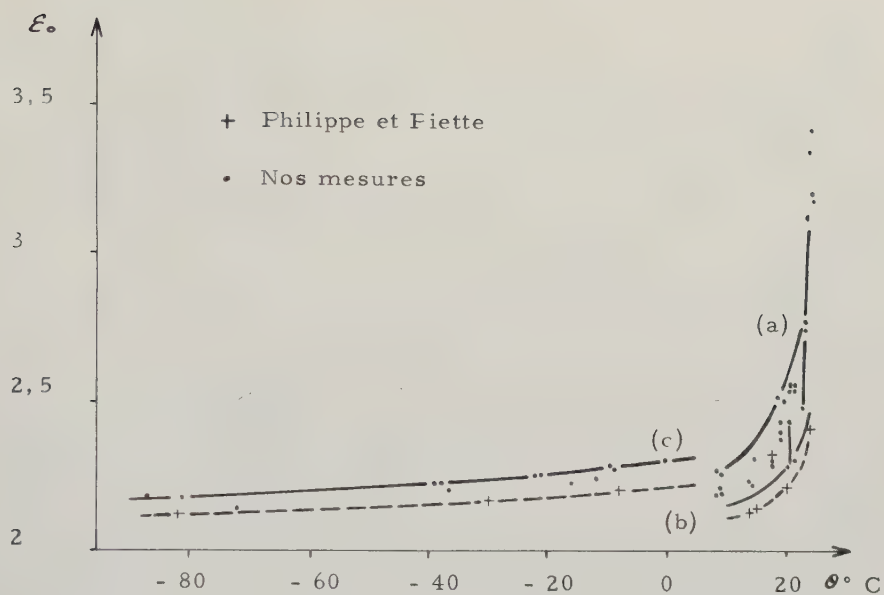


FIG III-12 TBuOH Solide

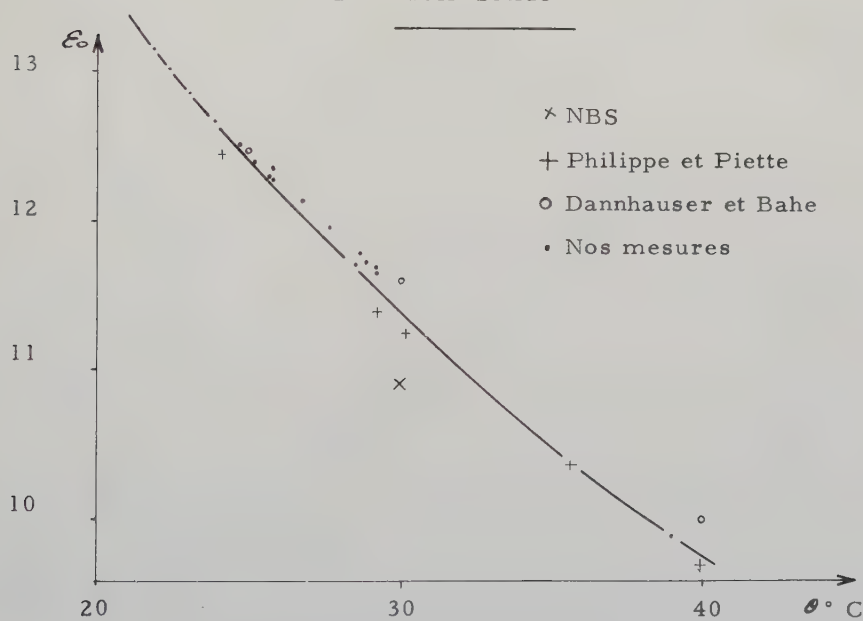


FIG III-13 TBuOH Liquide

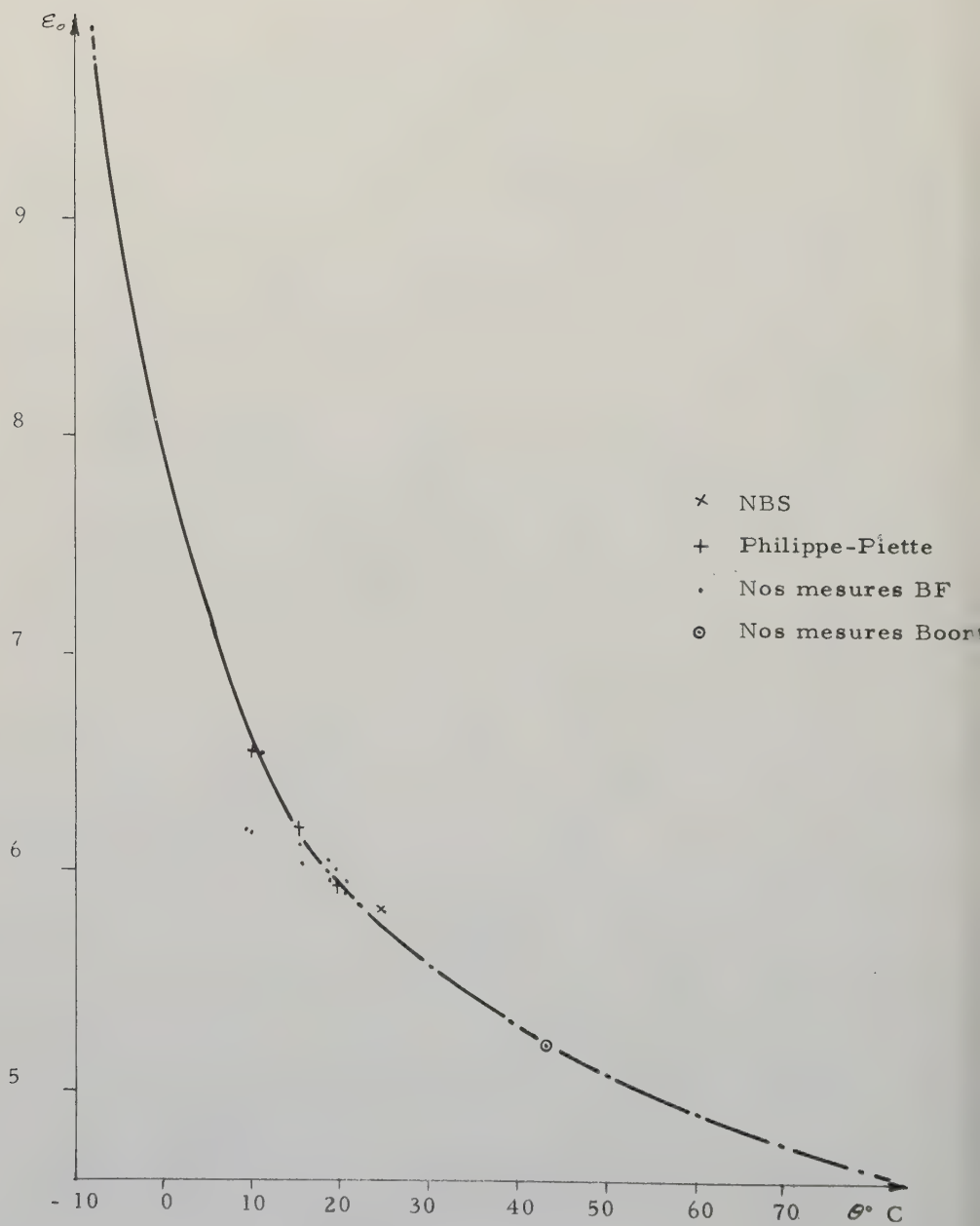


FIG III-14 TAmOH Liquide

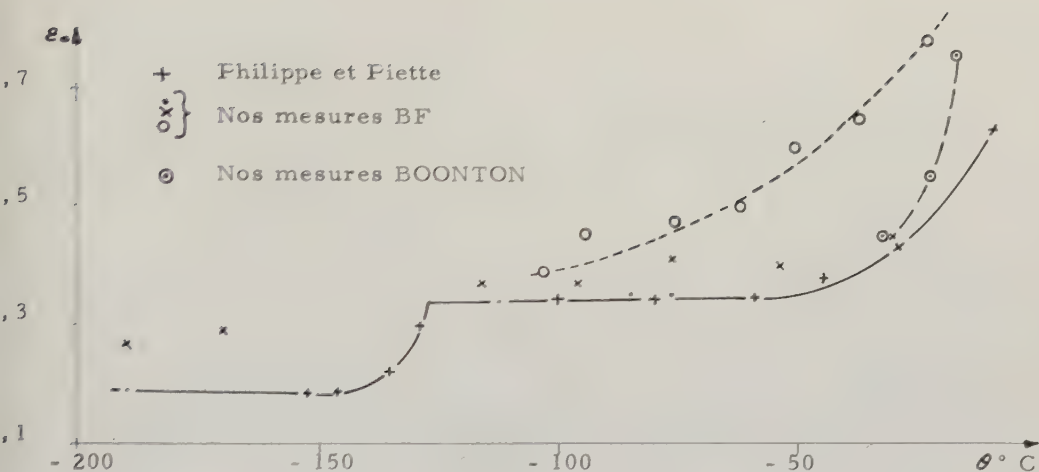


FIG III-15 TAMOH Solide

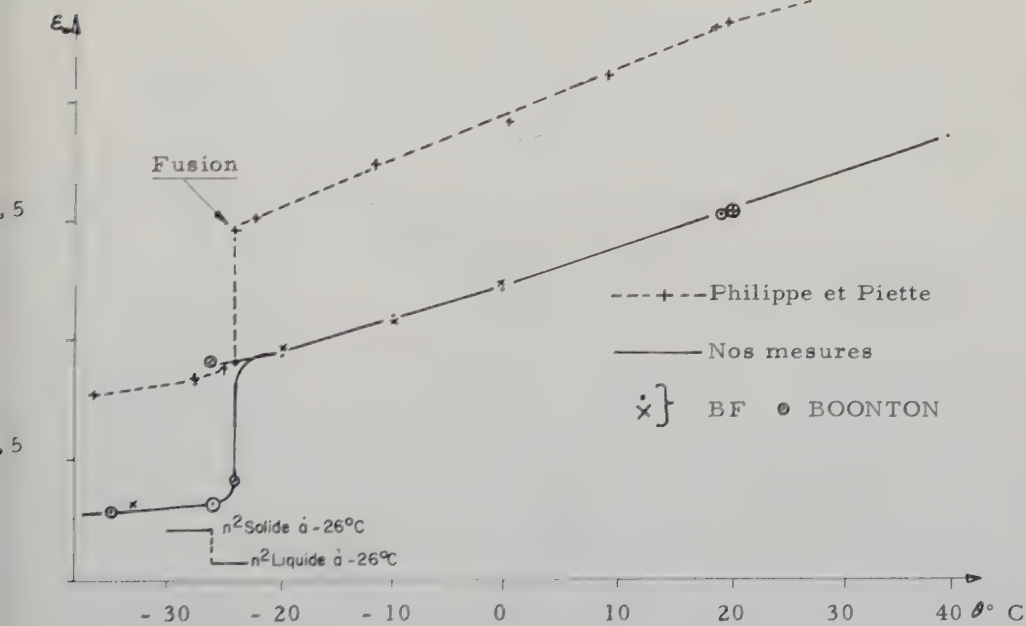


FIG III-16 DEMC

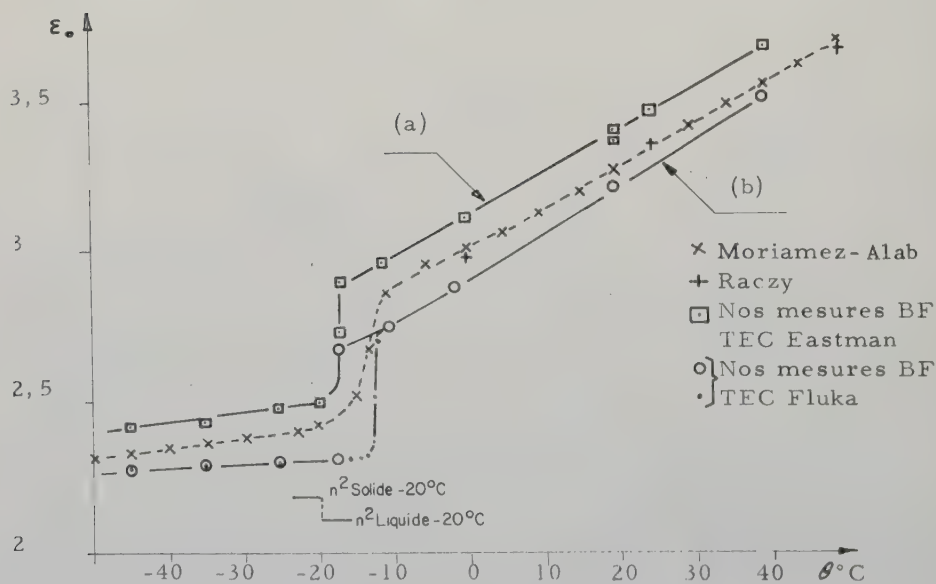
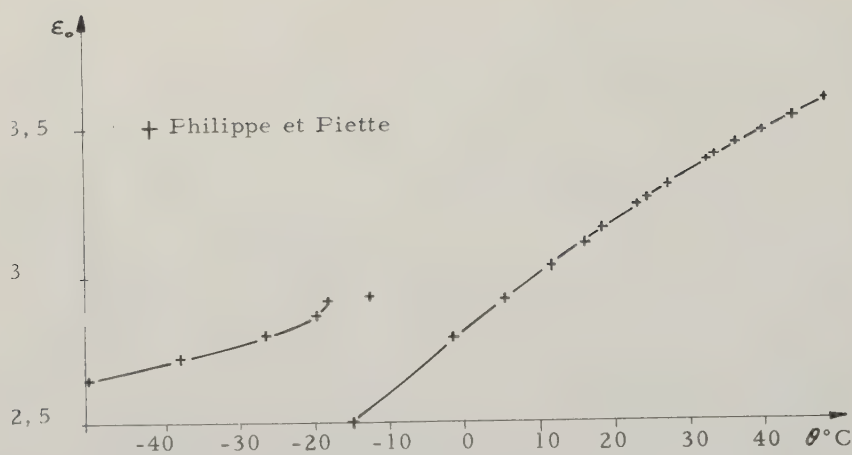


FIG III-17 TFC

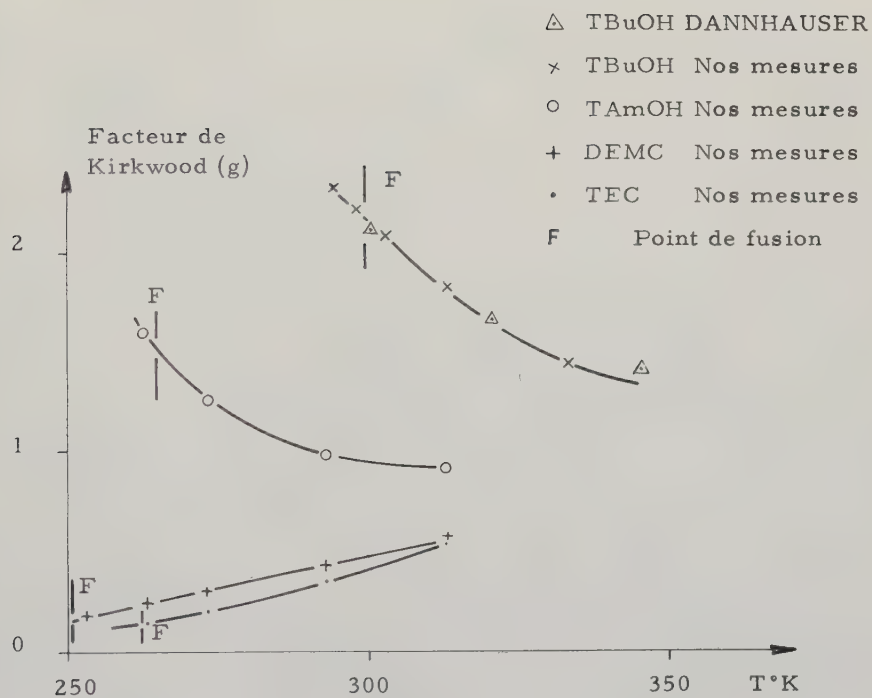


FIG III-18

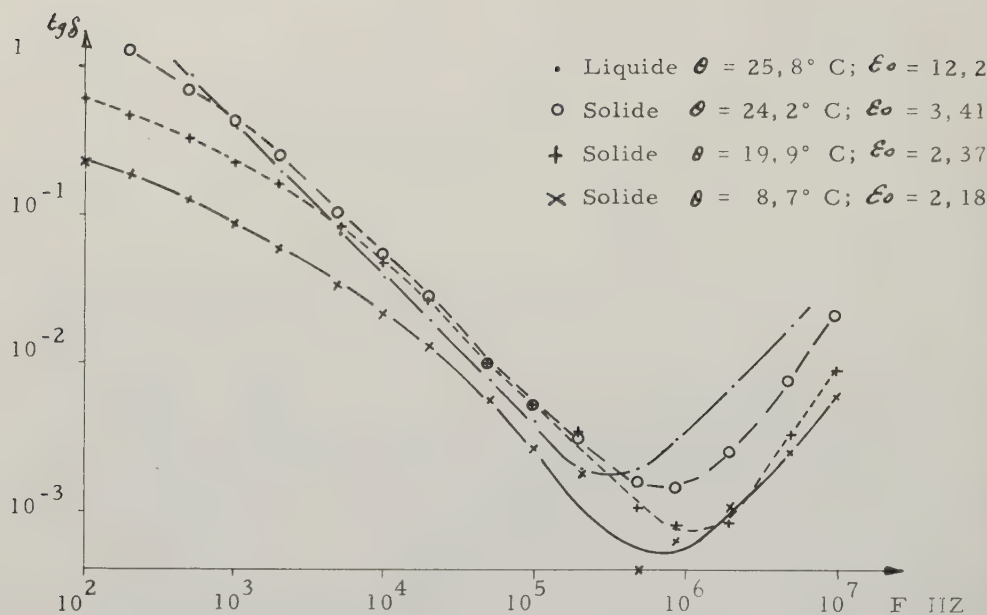


FIG III-19 TBuOH (ϵ_0 = moyenne de 10^4 à 10^7 Hz)

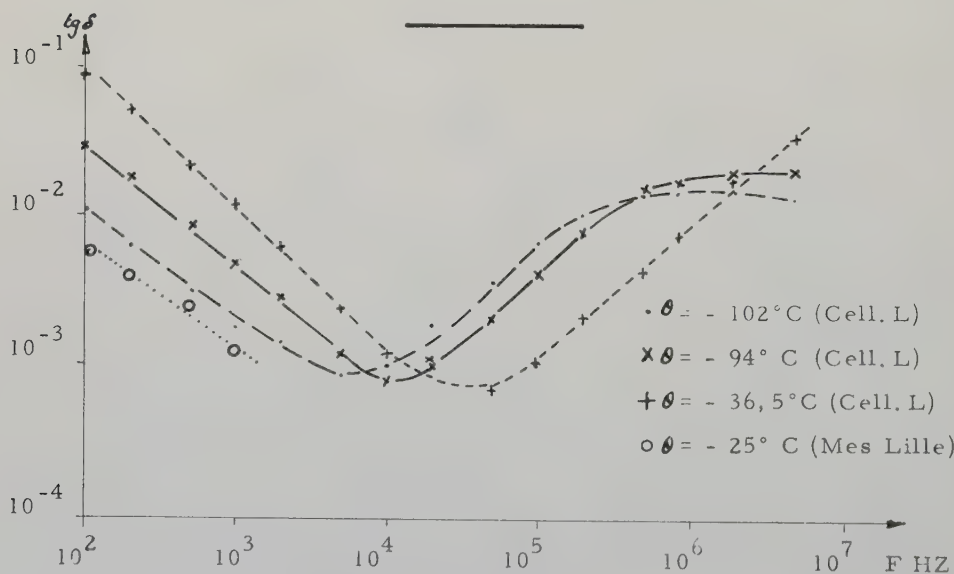


FIG III-20 TAMOH Solide

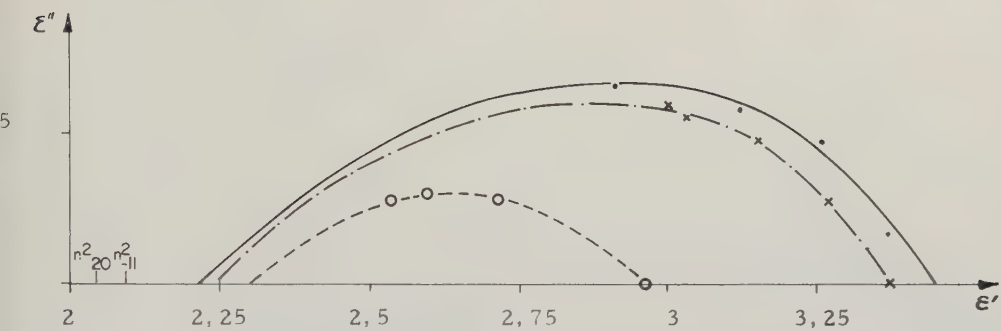


FIG III-21 TEC Liquide • = 25° C; × = 20° C; ○ = - 11° C
avec $\epsilon_{\infty}, \theta = 1,1 n^2_{\theta}$

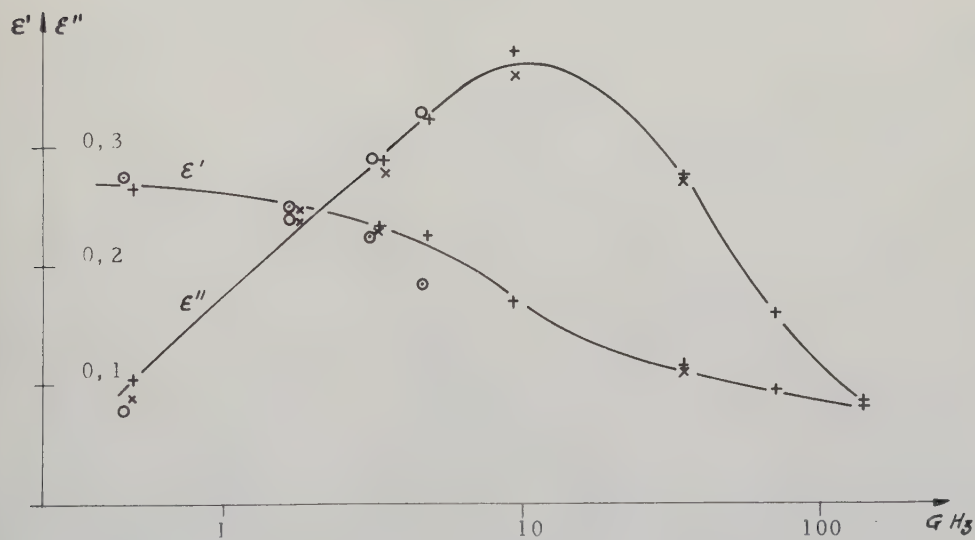


FIG III-22 TEC : $\theta = 25^{\circ} \text{ C}$; ×, + Raczy; ○, ● Nos mesures

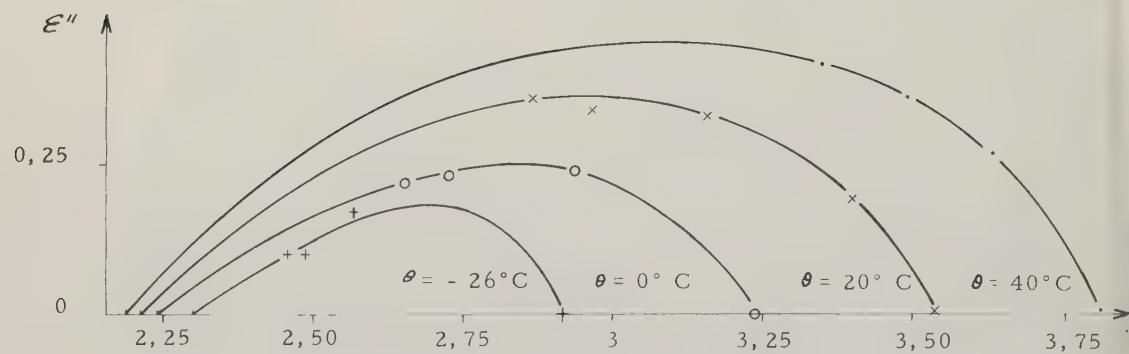


FIG III-23 DEMC Liquide ($\epsilon_{\infty} - 1,1 \text{ n}^2$)

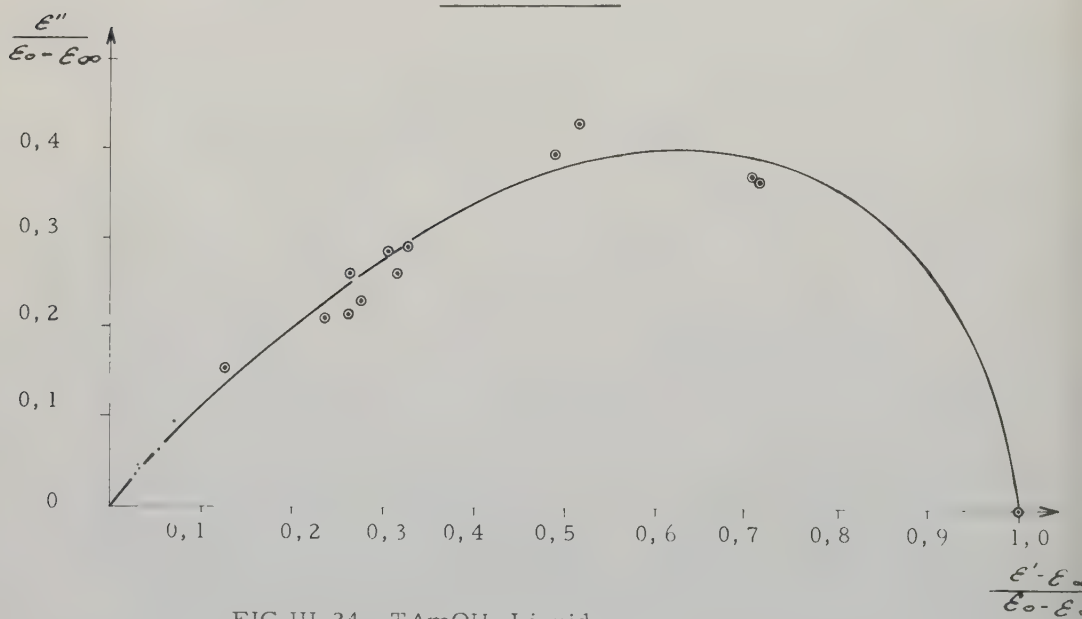


FIG III-24 TAmOH Liquide

• : $-8,6^{\circ} \text{ C}$, $\epsilon_0 = 9,8$, $\epsilon_{\infty} = 2,50$; ◉ : $22,3^{\circ} \text{ C}$, $\epsilon_0 = 5,87$, $\epsilon_{\infty} = 2,$

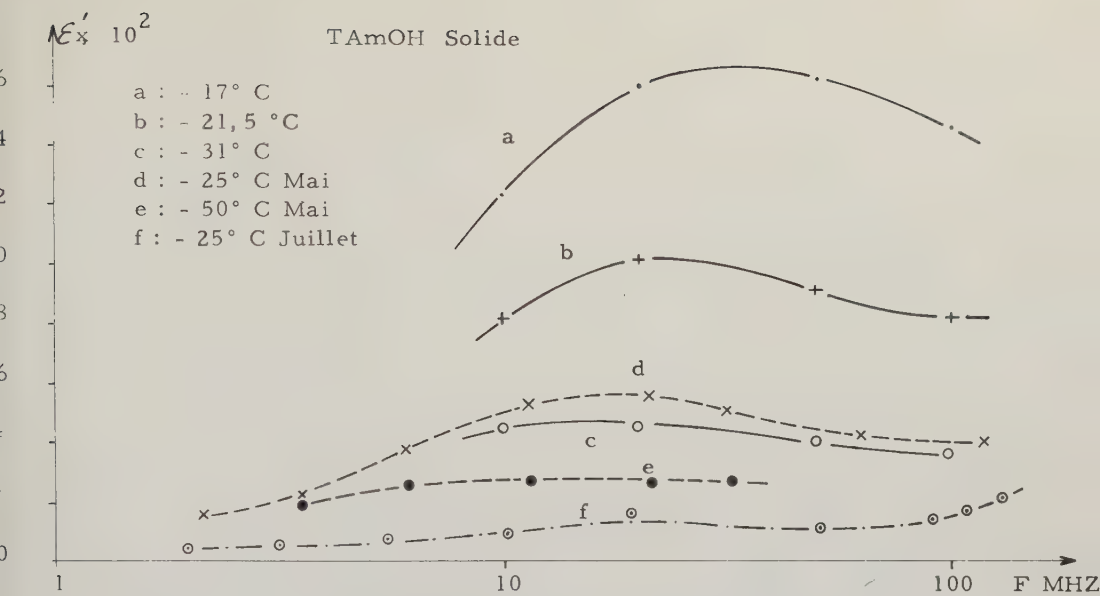


FIG III-25 a, b, c : Boonton; d, e, f : résonateur (Lille)

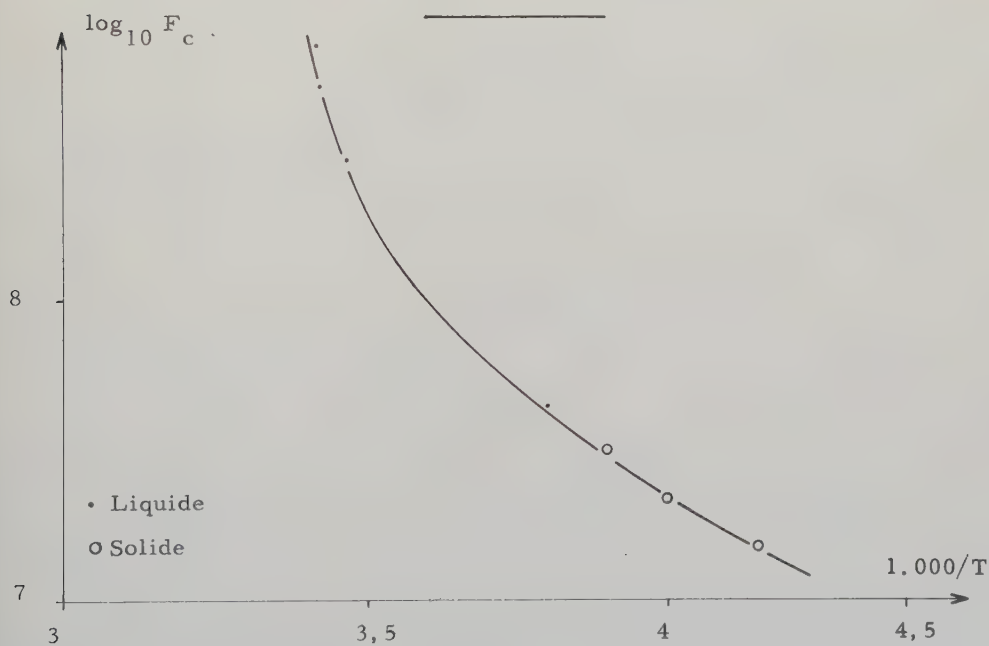


FIG III-26 TAmOH

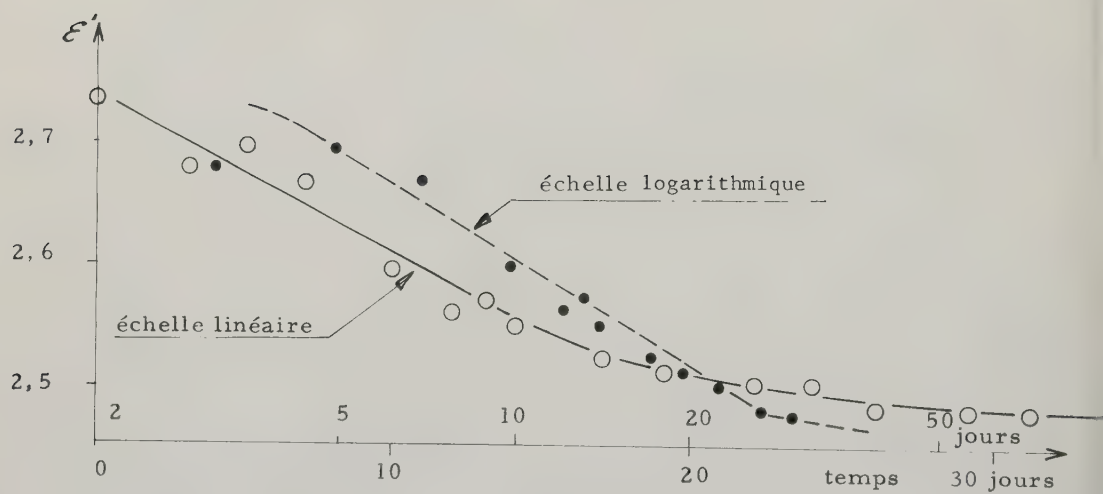
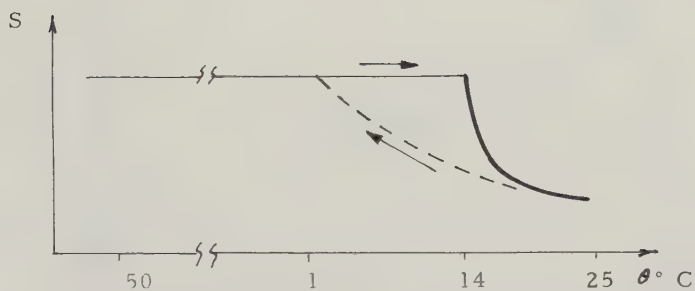


FIG III-27 TBuOH Solide à 22,5 °C



SCHEMA IV-1 TBuOH

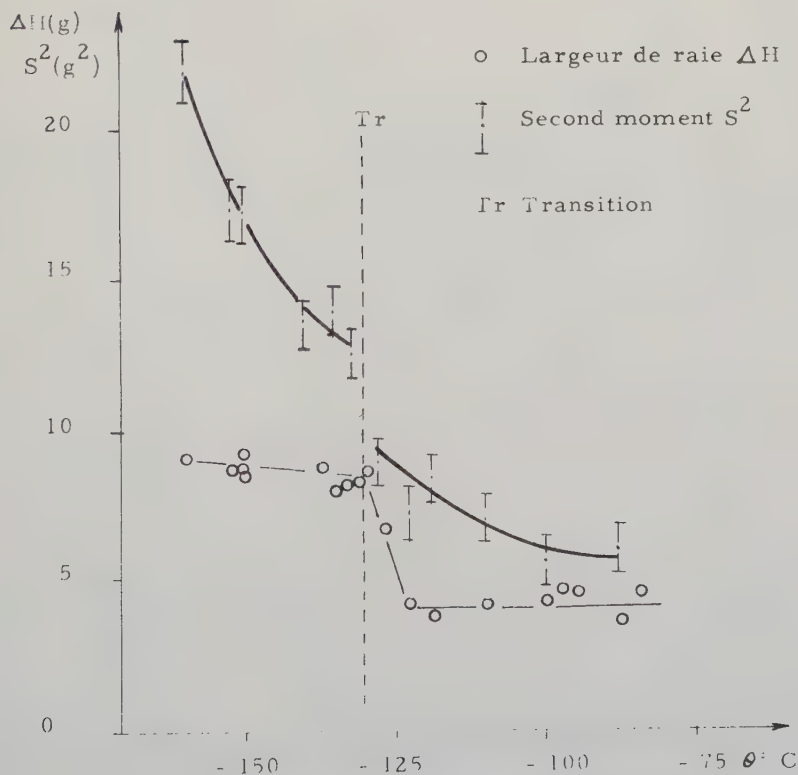


FIG IV-2 TAmOH

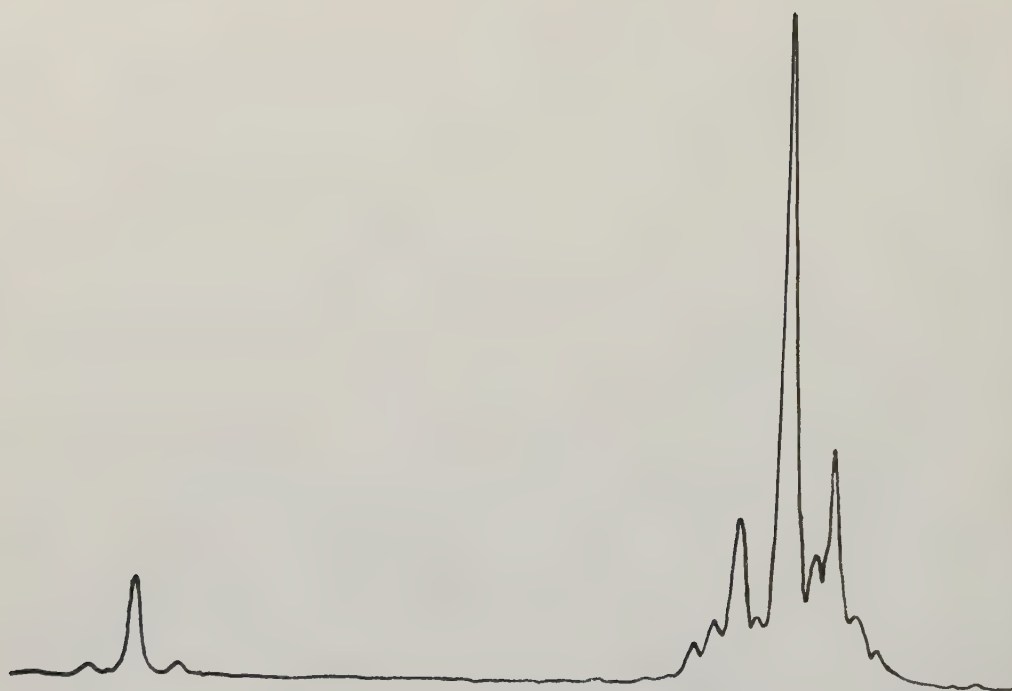


FIG IV-3 TAMOH -4°C SA=0.63



FIG IV-4 TAM1 -16°C SA=20

SA = 500

$\theta = -45^{\circ}\text{C}$

SA = 200

$\theta = -35^{\circ}\text{C}$

SA = 25

$\theta = -16^{\circ}\text{C}$

← Référence
capillaire →

FIG IV-5 TAM 3

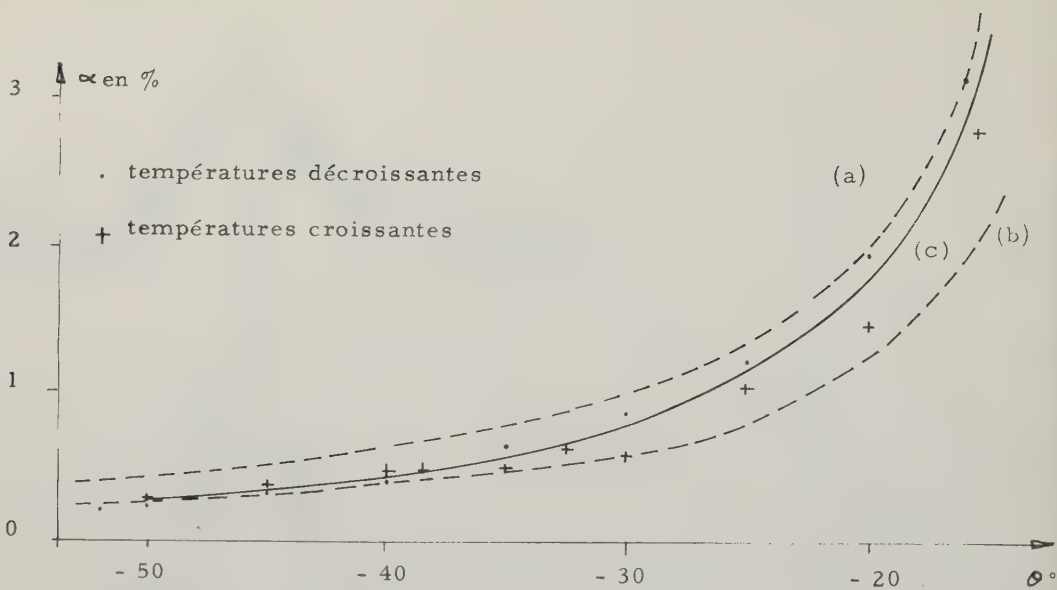


FIG IV-6 TAM 3

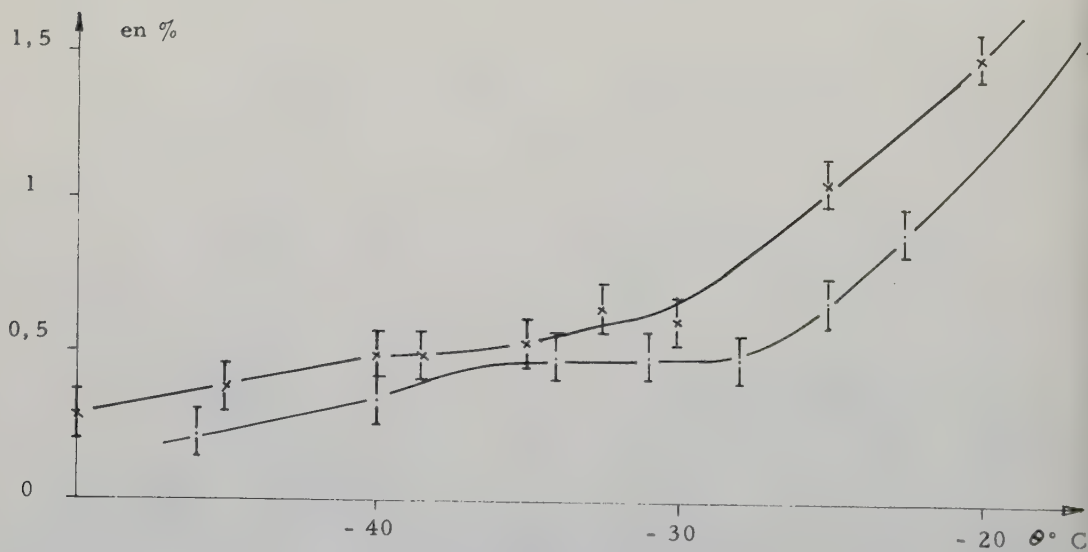


FIG IV-7 TAM 3

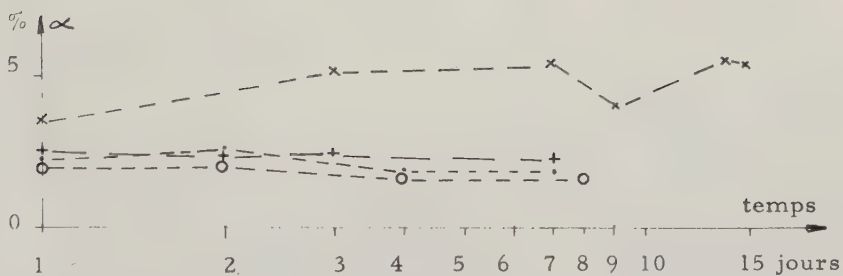


FIG IV-8 TAM 1

• - $28 \pm 1^\circ \text{C}$; o - $25,5 \pm 1^\circ \text{C}$; + - $20,5 \pm 1^\circ \text{C}$; x - $16 \pm 1^\circ \text{C}$

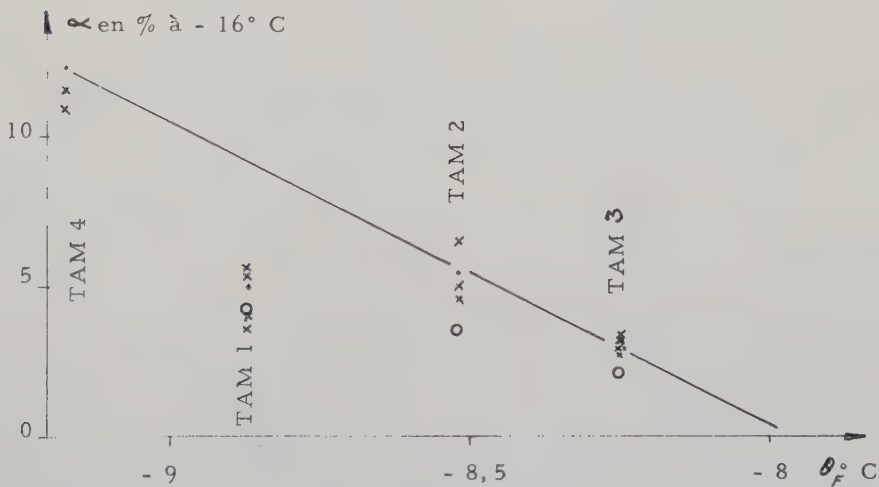


FIG IV-9

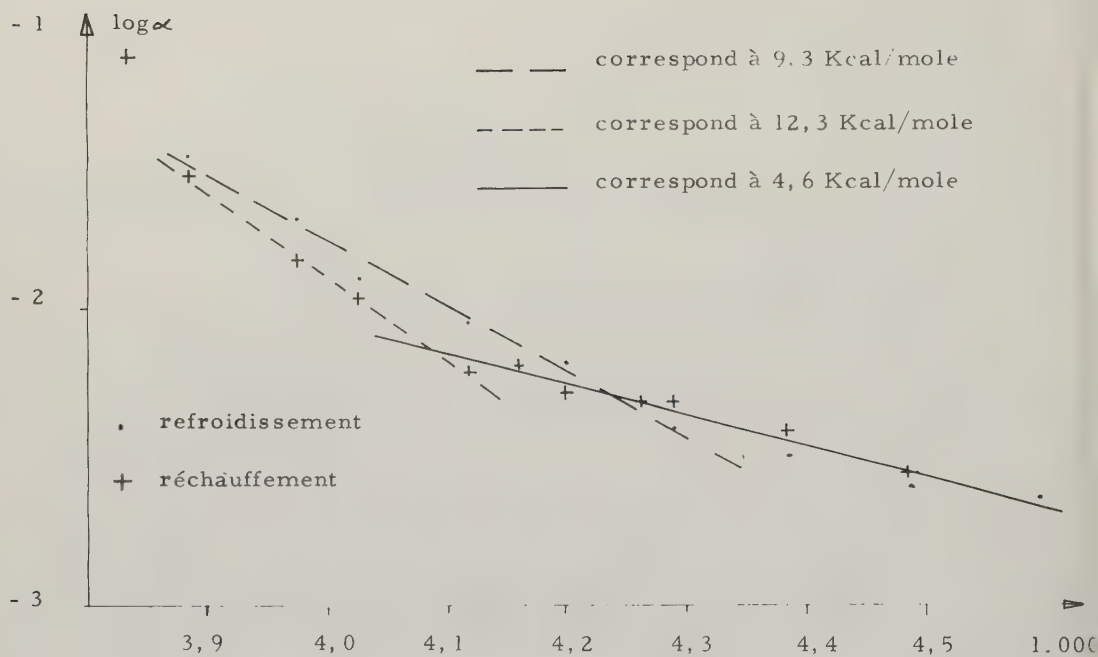


FIG IV-10 Essai de la loi $\alpha = A \exp(-E/RT)$

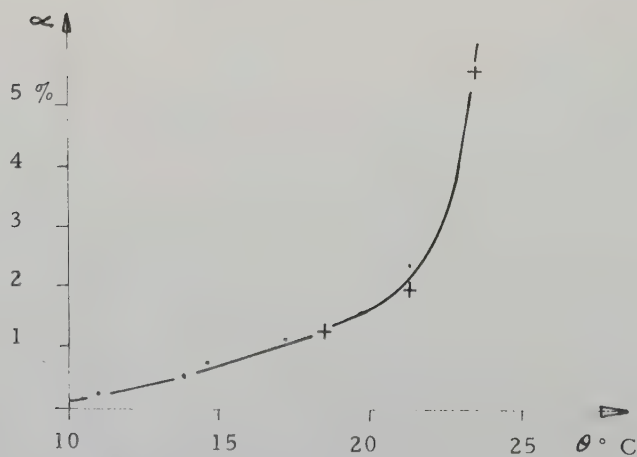


FIG IV-11 TBuOH

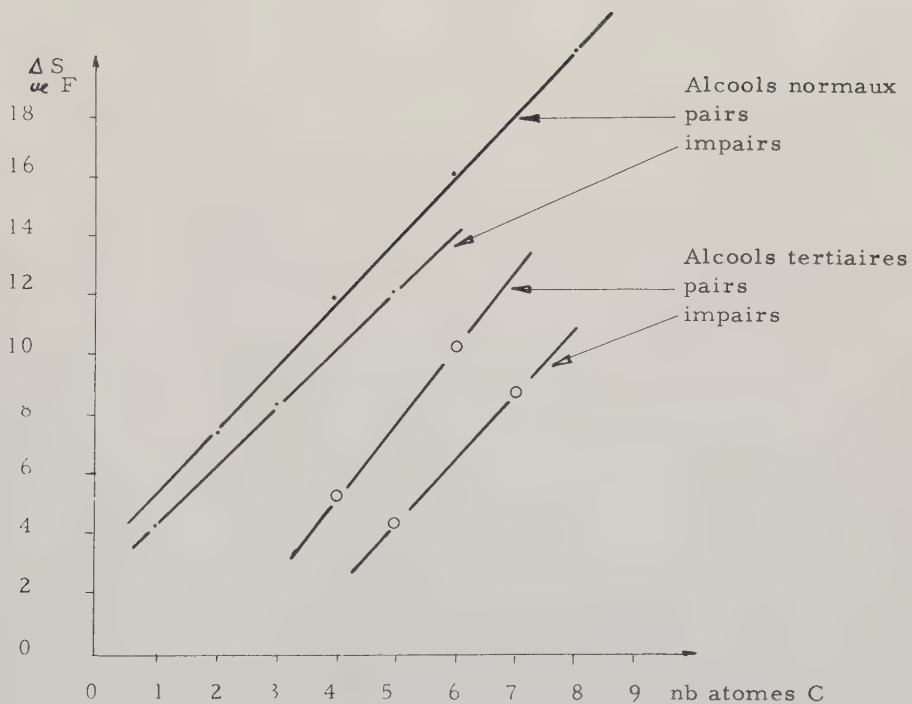


FIG V-1 : Entropie de fusion, alcools normaux et tertiaires

NOM DE L'ETUDIANT : NEU Jean Marie

Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 26 Mars 1970

Le Doyen,

A handwritten signature in dark ink, consisting of a large, stylized 'J' followed by a horizontal line and a smaller, cursive 'Aubry'.

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 20 Avril 1970
à l'Atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier — NANCY —

Dépôt légal N°638 Faculté des Sciences Editeur
2ème trimestre 1970

